R

F1509/C

48. 1986.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC BUCUREȘTI

BUDAPESTI MŰSZAKI EGYETEM KÖZPONTI KÖNYVTÁRA 1848

CHIMIE

TOMUL XLVIII, ANUL 1986

COMITETUL DE REDACȚIE

REDACTOR RESPONSABIL: Prof. dr. ing. *Voicu Tache*
MEMBRII: Prof. dr. ing. *Constantin Bălă*; Conf. dr. ing. *Cornel Berbente*; Prof. dr. docent *Gheorghe Buzdugan*, membru corespondent al Academiei R. S. România; Prof. dr. ing. *Ioan Carabogdan*; Prof. dr. ing. *Sergiu Călin* (secretar științific); Prof. dr. docent *Virgil Constantinescu*; Prof. dr. docent *Felicia Cornea*; Prof. dr. ing. *Alexandru Dănescu*; Prof. dr. docent *Traian Demian* (redactor responsabil adjunct); Prof. dr. ing. *Octavian Floarea*; Prof. dr. ing. *Julieta Florea*; Prof. dr. ing. *Nicolae Geru*; Prof. dr. ing. *Berthold Grünwald*; Prof. dr. *Ion Grădișteanu*; Prof. dr. ing. *Gheorghe Hortopan*; Prof. dr. ing. *Moise Ienciu*; Prof. dr. ing. *Vlad Ionescu*; Prof. dr. ing. *Adelaida Mateescu*; Prof. ing. *Jean Moncea*; Prof. dr. ing. *Nicolae Murguleț*; Prof. dr. docent *Florea Oprea*; Prof. dr. ing. *Aurel Oprean*; Prof. dr. ing. *Mircea Petrescu*; Prof. dr. ing. *Ion Popescu*; Conf. dr. ing. *Mircea Radeș*; Conf. dr. ing. *Sorin Roșca*; Prof. dr. ing. *George Rulea*; Prof. dr. ing. *Marcel Segărceanu*; Prof. dr. ing. *Alexandru Spătaru*; Prof. dr. *Octavian Stănășilă*; Prof. dr. docent *Ion Teoreanu*; Prof. dr. docent *Andrei Țugulea*; Prof. dr. ing. *Silvia Vacu*; Prof. dr. docent *Rodica Vilcu*; Academician *Radu Voinea*.

Editor: Institutul Politehnic București
Splaiul Independenței 313, Tel. 31.40.10. România, Căsuța poștală 2356

Readers from abroad can get subscriptions for this newspaper through ROMPRESFILATELIA, Import export press, P.O. Box 12-201, Telex 10378, Calea Griviței 62—64, Bucharest, ROMANIA

Sumar

I. Teoreanu, Marcela Muntean
Evoluții stucturale în pastele proaspete de ciment (l. engleză) 3

Rodica Vîlcu, Elena Lucinescu
Mărimi de exces din viteza ultrasunetelor 7

Constanța Gheorghiu, Cornelia Guran
Oxo-specii dimere ale molibdenului (V) cu derivați de biguanidină (II) 13

D. Negoiu, N. Popa, Claudia Panait
Obținerea tiosulfatului de sodiu în cîmpul undelor ultrasonice 21

I. Teoreanu, Maria Georgescu, Annemarie Puri
Formarea și proprietățile de întărire ale unor cimenturi sulfataluminatice (l. germană) 29

Aurelia Meghea, Maria Brezeanu, Olimpia Zdrafcu
Combinații complexe conținînd molibden (V) și stanui (II), iar ca ligand *o*-fenantrolina, respectiv *2-2'*bipiridil 35

Ligia Stoica, Cornelia Bejan, Rodica Cătuneanu, Nina Nistor, Luminița Lupașcu
Recuperarea CeO_2 din șlamurile rezultate în procesul de lustruire a sticlei . . . 47

Ioana Jitaru, Magda Dinculescu, Mariana Bicher
Noi compuși coordinativi ai Cu(II) cu aril — derivați de biguanidă 53

I. Mihalcea, S. Jipa, V. Contineanu
Studiul unor aditivi de antioxidare utilizați în reticularea polietilenei cu radiații ionizante 59

M. Vlădulescu, M. Ilieva, I. Constantinescu
Studiul separării Ce(IV) de lantanide (III) prin extracție cu tri-n-butilfosfat (TBP) 67

Angela Kriza, Maria Negoiu
Combinații complexe ale Sn(IV) cu azometine 73

V. Șerban, Ileana Șerban
Combinații complexe cu legături C — Pd ← As 79

Maria Constantinescu, Elena-Moisescu, Olga Iulian, I. Trușcă
Obținerea pe cale electrolitică a cromatului de plumb 83

Chen Dequan, Hu Bingyong, Margareta Tomescu, C. Oprescu, Gh. Hubcă, D. Dimonie
Mecanismul polimerizării cu deschidere de ciclu al cicloolefinelor (l. engleză) . . 91

1504

BUCUREȘTI MUZEUL

Summary

I. Teoreanu, Marcela Muntean
Structural Developments in Fresh Cement Pastes 3

Rodica Vilcu, Elena Lucinescu
Excess Volumes Determined from Ultrasonic Velocity Variation 7

Constanţa Gheorghiu, Cornelia Guran
New Dimer Compounds 13

D. Negoiu, N. Popa, Claudia Panait
The Obtaining of Sodium Tiosulphate in Ultrasound Waves Field 21

I. Teoreanu, Maria Georgescu, Annemarie Puri
The Obtaining and the Properties of Some Sulphataluminatic Cements. 29

Aurelia Meghea, Maria Brezeanu, Olimpia Zdrafcu
Mo (V) and Sn(II) Coordonation Compounds with o-phenantroline and 2,2′-dipiridyl as Ligands 35

Ligia Stoica, Cornelia Bejan, Rodica Cătuneanu, Nina Nistor, Luminiţa Lupaşcu
CeO_2 Recovery from Wastes Derived from the Process of Glass Polishing 47

Ioana Jitaru, Magda Dinculescu, Mariana Bicher
New Copper (II) Coordination Compounds with Aril — Derivates of Biguanides . 53

I. Mihalcea, S. Jipa, V. Cotineanu
Investigation of Some Antioxidants Used for Thermal Stability of Irradiated Polyethylene 59

M. Vlădulescu, M. Ilieva, I. Constantinescu
The Study of the Separation of Ce (IV) from La (III) by the Extraction with Tri-n-butyl-phosphate 67

Angela Kriza, Maria Negoiu
Complexes Compounds of Sn (IV) with Azometine. 73

V. Şerban, Ileana Şerban
Complexes Compounds with C — Pd ← As Bonds 79

Maria Constantinescu, Elena Tătar-Moisescu, Olga Iulian, I. Truşcă
The Electrolytic Preparation of Pb Chromate. 83

Chen Dequan, Hu Bingyong, Margareta Tomescu, C. Oprescu, Gh. Hubcă, M. Dimonie
Ring-Opening Polymerization of Cyclo-Olefine. II. The Activator in the Catalytic System 91

C.Z.:691.54

STRUCTURAL DEVELOPMENTS IN FRESH CEMENT PASTES

I. TEOREANU, MARCELA MUNTEAN *

The influence of water/cement ratio, specific surface area and mineralogical composition of Portland cement on rheological properties of the fresh cement pastes before the end of the setting time is investigated. One gets information on the structuring of cement pastes (development of the coagulation structures) in time and depending upon the above mentioned data.

Introduction

The properties of fresh cement pastes during the initial hydration-hydrolysis process are determined by the formation of coagulation structures. After coagulation-polycondensation-crystallization, these structures load to the development of structural-mechanical properties of dispersed cement-water system.

We consider that the period when the importance of the coagulation structures is significant corresponds to that when cement and water are mixed until after the beginning of setting. Any rupture or distruction of the coagulation structures during this period may be followed by their restoring, with no negative effects upon the physical and mechanical properties of the hardened system.

A method of determining initial modifications of pastes after mixing water with cement is to detect the variation of the rheological characteristics [1—5].

Working conditions

In the present paper were investigated the variation of the rheological properties of ferro-portland cement pastes with the structural-modular characteristics shown in Table 1. The cement has specific surfaces area of 2,800 and respectively 3,400 cm^2/g Blaine. For comparison, cement with 30% slag in addition was also investigated.

Rheological property of pastes resulted from the above mentioned cements was determined by a rheotest RV—1/75 rheoviscometer. The water content in pastes was adequate for a normal consistency.

* Prof. Ph. D; Lecturer Ph. D., Chair of Silicates Technology

Table 1

Oxidic and Mineralogical Composition of the Ferro-Portland Cement

Oxidic composition %		Modular characteristics		
		S_K	M_{Si}	M_{Al}
CaO	— 61,60	0.89	1.96	1.06
SiO_2	— 20.85			
Al_2O_3	— 6.00			
Fe_2O_3	— 6.65	Mineralogical composition Bogue, %		
SO_3	— 2.50			
Na_2O	— 1.55	$3CaO \cdot SiO_2$	$2CaO \cdot SiO_2$	$3CaO \cdot Al_2O_3$ C_4AF
K_2O	— 1.25	50	25	6.05 17.10

Experimental results

Observing Fig. 1—2, one may notice that, the rheograms of cement pastes change considerably in time, depending on cement composition and grinding fineness.

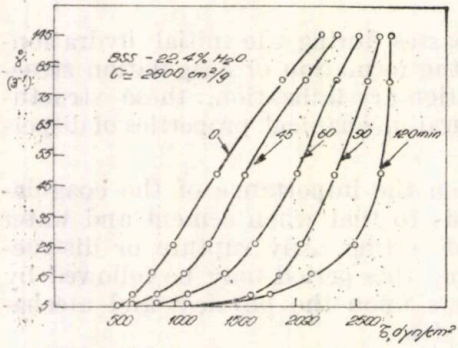


Fig. 1—Rheopanta vs. shear stress for different time intervals.

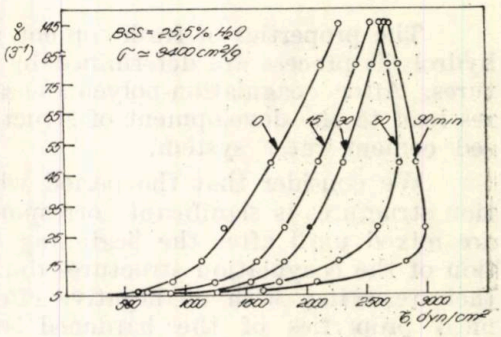


Fig. 2—Variation of rheopanta vs. shear stress in time.

In all cases, after 90(60) minutes, there is a sudden modification of rheological curves; then specific curves for a partially structured system appear. Certain values of the shearing stress (see, for instance, O_1, in Fig. 3) may destroy this structure and the whole system becomes a plastic fluid again (see, the interrupted curve in Fig. 3) characterized, for one moment, by a reversible structural recovery. The area of shaded surface may be a way of estimating the degree of pastes structuring.

One may notice that there are hydrated compounds with a more emphasized gelic character on cement paste with 30% slag hading to a more marked formation by hardening. As well, new hydrated compounds with gelic property have more importance by advanced fineness and at the same time of hydration-hydrolysis, and so formation of hardened pastes is more considerable.

On the other hand, we may notice a more remarkable increase of stress thresh hold value (limit of pastes flow), in time, in case of ferro-portland cement pastes with advanced fineness (3,400 cm^2/g Blaine) as

compared to the situation when, cement is crushed more coarsely or contains 30% slag — Fig. 4. Temporal modification of flow limit may be a possibility of determining cement reactivity having a greater capacity to develop hardening structures.

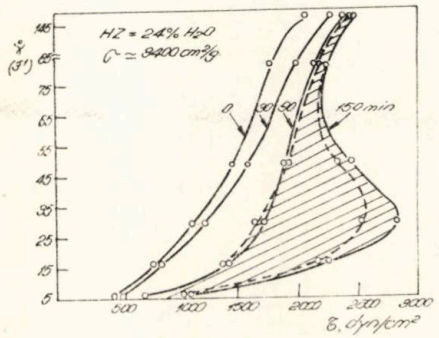


Fig. 3—Rheopante vs. shear stress for different time intervals.

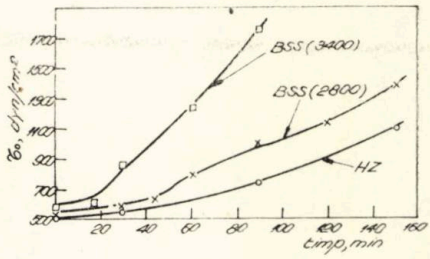


Fig. 4—Variation of shear stress vs. time for different cements.

Conclusions

As it has been already stipulated, cement pastes have various properties depending on fineness of dispersed material and its composition.

Rheological character of ferro-portland cement pastes during initial hydration-hydrolysis process provides information about the beginning of hardening through development of coagulation structures, underlying the direct correlation between rheological properties on one side and cement reactivity on the other, namely cement setting time.

In this way, one can get information of kinetic type about formation of coagulation structures at first — after mixing water and cement— until crystallization structures start to develop and their destro(crash) becomes irreversible. Irreversibility of hydrated compounds formation shows the degree of conversion of coagulation structures into crystallization ones.

REFERENCES

1. *C. Legrand*, Matériaux et Constructions, *5* (29), 275—295 (1972)
2. *R. Lapasin, V. Longo, Sandra Rajgelj*, Cement and Concrete Research, *9* (3), 303—318 (1979)
3. *M. Daimon, D. M. Roy*, Cement and Concrete Research, *9* (1), 103—110 (1979)
4. *D. C. Tebar*, Matériaux de Construction, *34* (195), 31—40 (1984)
5. *H. Uchikawa, K. Ogawa, S. O., Uchida*, Cement and Concrete Research, *15* (4), 561—572 (1985).

Evoluţii structurale în pastele proaspete de ciment

Se examinează influenţa raportului apă/ciment, suprafeţei specifice şi a compoziţiei minerale a cimentului portland asupra comportării reologice a pastelor proaspete de ciment în perioada premergătoare sfîrşitului de priză. Se obţin astfel informaţii în legătură cu structurarea pastelor (dezvoltarea structurilor de coagulare), în timp şi în funcţie de parametrii menţionaţi.

C.Z.: 66.084

MĂRIMI DE EXCES DIN VITEZA ULTRASUNETELOR

RODICA VÎLCU, ELENA LUCINESCU *

În cadrul unui studiu sistematic asupra asocierilor moleculare ale acizilor monocarboxilici în sisteme binare, s-a măsurat viteza de propagare a ultrasunetelor şi densitatea acizilor acetic şi propionic în tetraclorură de carbon pe întreg domeniul de concentraţii. S-au calculat volume şi compresibilităţi de exces, care au fost interpretate pe baza structurii acestor sisteme.

Fenomenul legătură de hidrogen apare în aproape toate domeniile chimiei şi biologiei. Este un element de structură de importanţă fundamentală. Complexitatea sa împiedică cunoaşterea exactă a mecanismului molecular, în special în fenomenul biologic şi de aceea obligă la studii sistematice calitative şi cantitative ale reacţiilor în sisteme mai simple, prin diferite metode de investigare.

Prin studiul reacţiilor intermoleculare de schimb ale molculelor acizilor carboxilici, cu o mare capacitate de a da protoni, cu acceptori de tării diferite, am obţinut rezultate deja publicate [1—5]. În continuarea acestor preocupări, ne-am propus în această lucrare examinarea sistemelor acid carboxilic + tetraclorură de carbon, printr-o metodă bazată pe propagarea undelor ultrasonore prin mediile studiate. Aceşti acizi, ca sisteme puternic asociate, prezintă importanţe abateri de la idealitate.

Ca urmare a utilităţii acidului acetic şi a structurii sale complicate, literatura de specialitate abundă în cercetări efectuate prin cele mai diverse metode fizico-chimice.

Numeroase studii referitoare la legătura de hidrogen s-au făcut în soluţii cu tetraclorură de carbon, considerată solvent complet inert ($\mu = 0{,}00$ D) deşi din unele cercetări s-a dedus posibilitatea apariţiei unor slabe interacţiuni.

Nepolaritatea moleculei de tetraclorură de carbon face ca toate proprietăţile sistemelor binare să poată fi interpretate numai prin comportarea acidului, care apare parţial sau total dimerizat. În clasificarea solvenţilor dată de Pimentel [6] tetraclorura de carbon se află în clasa solvenţilor inerţi (N), ca şi hidrocarburile saturate, sulfura de carbon ş.a. Deci în sisteme de tip $AB—N$, abaterile de la comportarea ideală se atribuie numai legăturii hidrogen din componentul AB.

* Prof. dr. docent; Şef lucrări, catedra Chimie fizică

Metoda experimentală

Din datele măsurate ale vitezei de propagare a ultrasunetelor (C) și densității (ρ) la 25°C pe întreg domeniul de compoziții pentru sistemele binare acid acetic și acid propionic cu tetraclorură de carbon, am calculat mărimi de exces după relații cunoscute.

Compresibilitate adiabatică : $\beta = \dfrac{1}{\rho \cdot C^2}$ (1)

Compresibilitate de exces :

$$\beta^E = \beta - \left(\frac{x_1 V_1}{x_1 V_1 + x_2 V_2} \beta_1 + \frac{x_2 V_2}{x_1 V_1 + x_2 V_2} \beta_2 \right) \quad (2)$$

unde : β este compresibilitatea adiabatică a sistemului, iar x_1, x_2, V_1, V_2, β_1, β_2 sînt fracțiile molare, respectiv volumele molare și compresibilitățile acidului și tetraclorurii de carbon.

Volumul de exces : $V^E = \dfrac{\bar{M}}{\rho} - (x_1 V_1 + x_2 V_2)$ (3)

$\bar{M}$, este greutatea moleculară medie a soluției : $\bar{M} = x_1 M_1 + x_2 M_2$
Constanta mărimilor calculate s-a exprimat prin ecuația Redlich-Kister de forma :

$$Z^E = x_1 x_2 \sum_{n=0}^{n=3} A_n (x_1 - x_2)^n \quad (4)$$

(Z^E fiind V^E sau β^E) cu coeficienții A_0, A_1, A_2 și A_3 dați în tabelul 1.

Tabelul 1

Coeficienții din ec. 4 pentru V^E și β^E

Sistem	Funcția	A_0	A_1	A_2	A_3
acid acetic + CCl_4	V^E	3,4429	0,9332	0,5613	−0,0956
	β^E	21,6384	8,6929	15,5238	−8,1938
acid propionic + CCl_4	V^E	1,4901	0,2264	0,5325	−0,8712
	β^E	18,1747	−3,2782	−5,6606	+0,3631

S-au utilizat reactanți de puritate analitică, verificată prin constante fizico-chimice ale substanțelor pure.

Pentru soluții am găsit date de comparație numai pentru densitatea sistemului acid acetic — tetraclorura de carbon [7] pe domeniul 0—0,245 fracție molară acid. Din figura 1, am obținut valori concordante (tabelul 2) ținînd seama că ele sînt apreciate din grafic. Această concor-

danţă ne permite să considerăm corecte măsurătorile şi pentru alte compoziţii.

Viteza de propagare a ultrasunetelor la 25°C s-a măsurat cu ajutorul unui interferometru cu cristal dublu de cuarţ. Densităţile soluţiilor termostatate la 25°C s-au determinat picnometric.

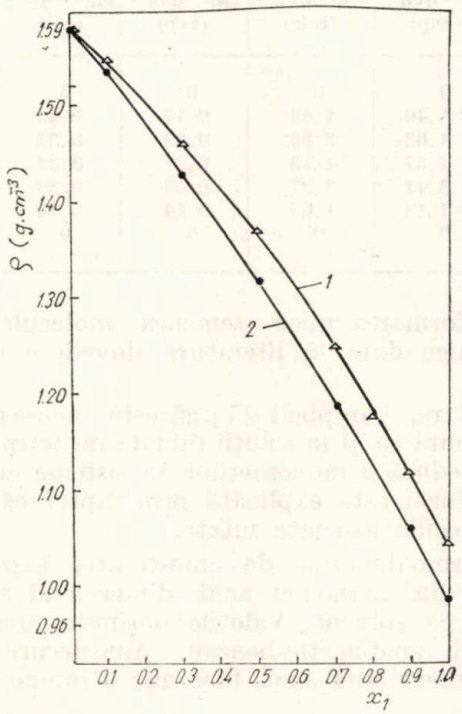


Fig. 1—Densităţi la 25° C în sistemele: 1) — acid acetic + tetraclorură de carbon 2) — acid propionic + tetraclorură de carbon.

Tabelul 2

x_{acid}	$\rho_{lit}^{25°}$ (7)	$\rho^{25°}$
0	1,5860	1,585
0,041	1,5703	1,568
0,122	1,5396	1,536
0,160	1,5242	1,524
0,196	1,5093	1,508
0,245	1,4893	1,486

Rezultate şi discuţii

Mărimile determinate experimental şi cele derivate sînt redate în tabelele 3 şi 4 şi figurile 1—5.

Se remarcă asemănarea de comportare a acestor sisteme, cu cele ale acizilor în benzen [5]. Acest fapt era de aşteptat, deoarece benzenul şi tetraclorura de carbon sînt compuşi cu proprietăţi asemănătoare.

Molecula de tetraclorură de carbon este perfect simetrică, nepolară, neasociabilă, iar acizii sînt substanţe polare, asociate, cu molecule nesimetrice. Astfel, cei doi compuşi cu molecule de tipuri mult diferite în formă şi structură, nu stabilesc între ei interacţiuni specifice semnificative, care să depolimerizeze acidul şi să formeze molecule asociate mixte.

Tabelul 3

Sistemul acid acetic + tetraclorură de carbon

x_{acid}	ρ 25° g·cm^{-3}	C m·s^{-1}	$\beta_S \cdot 10^{12}$ cm^2 dyn^{-1}	$\beta^E \cdot 10^{12}$ (exp) cm^2 dyn^{-1}	$\beta^E \cdot 10^{12}$ (cale) cm^2 dyn^{-1}	V^E (exp) cm^3·mol^{-1}	V^E (cale) cm^3·mol^{-1}
0,000	1,5852	927,72	73,29	0	0	0	0
0,1018	1,5462	921,08	76,23	2,77	2,62	0,28	0,28
0,3014	1,4633	932,76	78,54	+4,20	4,45	0,66	0,66
0,5007	1,3681	955,76	80,01	+5,73	5,41	0,85	0,86
0,7031	1,2543	996,63	80,26	+5,42	5,67	0,81	0,81
0,8992	1,1226	1063,34	78,78	+3,26	3,11	0,40	0,40
1,000	1,0440	1123	75,95	0	0	0	0

Tabelul 4

Sistemul acid propionic + tetraclorură de carbon

x_{acid}	$\rho 25°$ g·cm^{-3}	C m·s^{-1}	$\vartheta_S \cdot 10^{12}$ cm^2·dyn^{-1}	$\vartheta^E \cdot 10^{12}$ cm^2·dyn^{-1} (exp)	$\vartheta^E \cdot 10^{12}$ cm^2·dyn^{-1} (calc)	V^E cm^3·mol^{-1} (exp)	V^E cm^3·mol^{-1} (calc)
0,000	1,5852	927,72	73,29	0	0	0	0
0,1006	1,5346	932,16	74,99	+1,46	1,53	0,17	0,18
0,3002	1,4310	946,06	78,07	+4,03	3,89	0,33	0,32
0,5046	1,3161	980,79	78,98	+4,37	4,53	0,37	0,37
0,7089	1,1903	1034,16	78,55	+3,41	3,27	0,32	0,33
0,9005	1,062	1105,08	77,10	+1,19	1,08	0,14	0,14
1,000	0,9878	1152	76,28	0	0	0	0

În soluții diluate este posibilă formarea unor asemenea molecule, dar numeroase cercetări fizico—chimice date în literatură dovedesc o probabilitate redusă.

Din studiul polarizației moleculare, Campbell [7] găsește aceeași comportare a acidului acetic în stare pură ca și în soluții diluate cu tetraclorură de carbon. Concentrația mai redusă a monomerilor în sisteme cu tetraclorură de carbon decît în cloroform este explicată prin faptul că, numai în cloroform se formează molecule asociate mixte.

Pentru calcularea funcțiilor termodinamice de amestecare, Liszi Ianos [8] consideră sistemul format din monomer acid, dimer acid și molecule de tetraclorură de carbon, ca solvent. Valorile obținute sînt comparabile cu cele pentru sistemul acid-acetic-benzen. Amestecarea apare ca o diluare a sistemului monomer-dimer acid, fără nici o interacțiune acid-solvent.

Studiul spectral r.m.n. efectuat de Bratož și Hadži [9] și Lippert [10] pentru sisteme acid acetic+solvent nepolar, între care tetraclorura de carbon, indică deplasarea chimică a protonului numai datorită asocierii acidului, fără participarea solventului la procesul de asociere, cum apare în cazul acid+acetonă.

A. E. Martin [11] ajunge la concluzia că acizii carboxilici la o concentrație în tetraclorură de carbon M/50 sau mai mare, sînt totdeauna total asociați.

Din absorbția ultrasonoră, Zalivchii ș.a. [12] găsesc de asemenea că, în sistemele cu conținut mare în tetraclorură de carbon, acidul acetic își păstrează particularitățile.

Unele cercetări spectrale asupra autoasocierii alcoolilor (13, 14) în benzen și tetraclorură de carbon ca solvent, sugerează însă posibilitatea unei interacțiuni a monomerului cu solventul.

Din cele expuse mai sus, se pare că pentru sistemele cu acizi, nu apar dovezi care să presupună existența unor asemenea interacțiuni.

Pentru cele două sisteme pe care le-am cercetat, am obținut viteze de propagare a ultrasunetelor cu valori înscrise pe curbe cu abateri negative de la linearitate.

Se observă că modificările compresibilității adiabatice a amestecurilor și viteza de propagare a ultrasunetului prin acestea, sînt în principal legate de modificările volumului de amestecare.

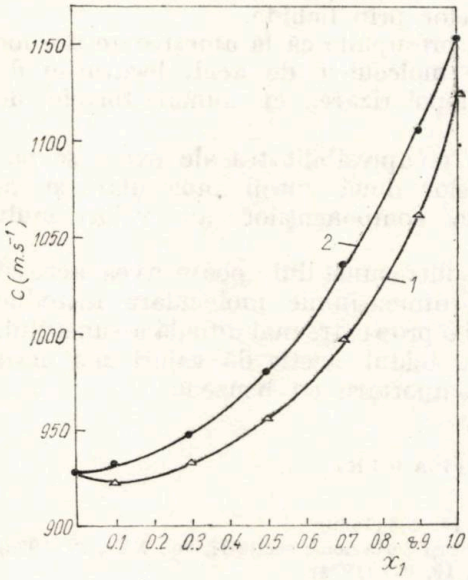


Fig. 2—Viteza de propagare a ultrasunetelor: 1) acid acetic + tetraclorură de carbon 2) acid propionic + tetraclorură de carbon

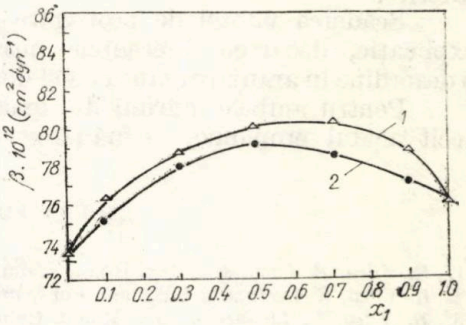


Fig. 3—Compresibilități adiabatice în sistemele: 1) acid acetic + tetraclorură de carbon 2) acid propionic + tetraclorură de carbon

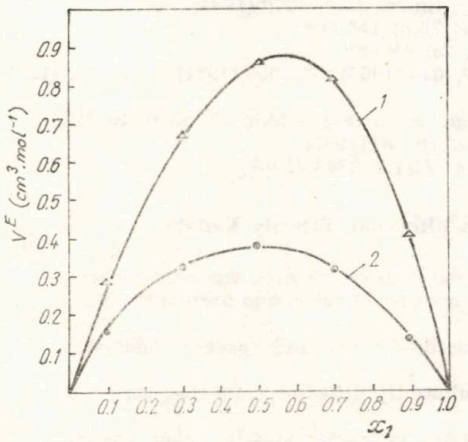


Fig. 4—Compresibilități adiabatice de exces: 1) acid acetic + tetraclorură de carbon 2) acid propionic + tetraclorură de carbon

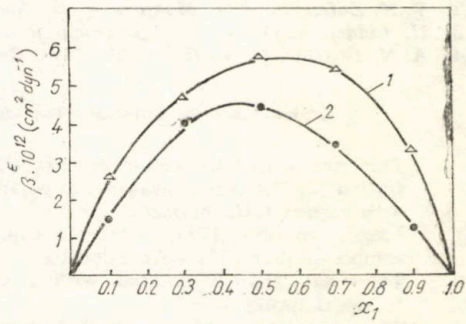


Fig. 5—Volume de exces în sistemele: 1) acid acetic + tetraclorură de carbon 2) acid propionic + tetraclorură de carbon.

Creșterile de volum rezultate la adăugarea de tetraclorură de carbon ($V^E > 0$), pe întreg domeniul de compoziții (x_1, 1—0), apar ca rezultat

al unor forţe de coeziune mai slabe decît în componenţii puri. Acest fapt duce la micşorarea vitezei de propagare şi la creşterea compresibilităţii adiabatice de exces ($\beta^E > 0$), faţă de comportarea ideală la amestecare. Aceste corelaţii între volumul de exces şi compresibilitatea de exces corespund teoriei propagării ultrasunetelor prin lichide.

Din rezultatele obţinute putem presupune că la amestecare are loc numai slăbirea interacţiunilor dintre moleculele de acid, legăturile de hidrogen nefiind afectate pînă la depolarizare, ci numai forţele de dispersie.

Efectele pozitive în volumul şi compresibilitatea de exces se pot datora diferenţelor dintre mărimile celor două specii moleculare şi nu depolimerizării. Volumele molare ale componenţilor au valori mult diferite.

Scăderea vitezei de propagare a ultrasunetului poate avea aceeaşi explicaţie, deoarece diferenţele între dimensiunile moleculare introduc o dezordine în aranjarea mutuală şi deci o propagare mai dificilă a sunetului.

Pentru ambele mărimi de exces, acidul acetic dă valori mai mari decît acidul propionic, asemănător comportării cu benzenul.

BIBLIOGRAFIE

1. *R. Vîlcu, E. Lucinescu,* Rev. Roum. Chim., 14, 283 (1969)
2. *R. Vîlcu, E. Lucinescu,* Bul. Inst. Politehnic Iaşi Seria nouă, secţia II, vol. XVI, 29 (1970)
3. *R. Vîlcu, E. Lucinescu,* Rev. Roum. Chim. 19, 971 (1974)
4. *R. Vîlcu, E. Lucinescu, M. Drăguţ,* Bul. Inst. Politehnic, Bucureşti, secţia Chimie-Metalurgie, Tom. XLIII, Nr. 4, 39 (1981)
5. *R. Vîlcu, E. Lucinescu, M. Drăguţ,* Rev. Roum. Chim. 30(4), 289 (1985)
6. *G. C. Pimentel, A. L. Mc. Clellan,* „The Hydrogen Bond", W. H. Freeman and Company, San Francisco, 1960
7. *A. N. Campbell, J. M. T. M. Gieskes,* Can. J. Chem. 42(6) 1379 (1964)
8. *J. Liszi,* Magy Kem. Foly, 76(6) 304 (1970); 76(8) 416 (1970)
9. *S. Bratož, D. GHadži,* Spectrochim. Acta. 8, 252 (1956)
10. *E. Lippert,* Ber Bunsenges, Phys. Chem. 17, 673 (1967); 75, 556 (1971); 75, 782 (1971)
11. *A. E. Martin,* Nature 166, 474 (1950)
12. *V. N. Zalivckii, V. I. Mokliak, V. N. Avramenco,* Zh. Fiz. Khim. 43, 1870 (1969)
13. *U. Liddel, E. D. Becker,* Spectrochim. Acta. 10, 70 (1957)
14. *A. N. Fletcher, C. A. Heller,* J. Phys. Chem. 71(12) 3742 (1967)

Excess Volumes Determinated from Ultrasonic Velocity Variation

The variation of ultrasonic velocity (C) and density (ρ) with the acid concentration (x_1) has been measured in binary mixtures of acetic and propionic acids, with carbon tetrachloride.

Excess volumes (V^E), adiabatic compressibility (β) and excess adiabatic compressibility (β^E) were calculated.

These data show a variation with x_1 significantly different from that expected for ideal liquid mixtures.

This behaviour is interpreted in terms of the molecular association of carboxylic acids.

* Tetraclorură de carbon (din legenda figurilor) se poate înlocui cu CCl_4

C.Z.:546.77:661.877.66.095.7

OXO-SPECII DIMERE ALE MOLIBDENULUI (V) CU DERIVAȚI DE BIGUANIDINĂ (II)

CONSTANȚA GHEORGHIU, CORNELIA GURAN*

Lucrarea prezintă o serie de noi compuși coordinativi dimeri ai molibdenului (V), $(RBigH)_2[Mo_2O_4Br_4(H_2O)_2]_2$ și $[Mo_2O_4(NCS)_2(RBig)_2]$, unde RBig = N-clorfenil-N-izopropilbiguanidina, N^1-fenil-biguanidina, N^1-clorfenilbiguanidina și N^5-tolilbiguanidina. Compușii au fost caracterizați prin analiză chimică elementară, spectre electronice și de vibrație în infraroșu și măsurători de conductivitate electrică.

Compușii nu prezintă semnal RES, fapt care dovedește structura dimeră a acestora. În soluție acidă (HCl sau HBr 9M), se regăsește semnalul RES caracteristic monomerilor $RBigH_2[MoOX_5]$, unde $X = Br^-$, NCS^-.

1. Introducere

Chimia oxohalo- și a oxotiocianomolibdaților complecși a constituit subiectul unui foarte mare număr de lucrări elaborate în ultimul timp, datorită multiplelor probleme structurale pe care le ridică studiul acestor compuși, precum și datorită posibilităților de aplicare a lor în diferite domenii [1—9].

Datorită afinității remarcabile a molibdenului pentru oxigen, în stările de oxidare (V) și (VI) acesta se stabilizează de cele mai multe ori sub formă de oxospecii complexe.

Un factor care contribuie la caracterul complex al chimiei coordinative a molibdenului, este ușurința cu care combinațiile complexe ale Mo(V) hidrolizează, chiar în soluții acide. Hidroliza este însoțită de obicei de un proces de polimerizare (la un pH intermediar) sau de dimerizare (la pH > 7,5), [10—18].

Anterior, am arătat că la reducerea oxidului de molibden, MoO_3 cu HBr sau HSCN în soluție puternic acidă (9M), se obțin oxospecii ale molibdenului (V), care au fost izolate sub formă de săruri de biguanidoniu, $RBigH_2[MoOX_5]$ unde $X = Br^-$, NCS^- [19—20]. Dacă în soluția acidă a compușilor de mai sus, se adaugă o soluție de amoniac în apă, pînă la ridicarea pH-ului la valoarea 8, se separă compușii dimeri $(RBigH)_2[Mo_2O_4Br_4(H_2O_2)]$ și $[Mo_2O_4(NCS)_2(RBig)_2]$.

* Prof. dr.; Șef. lucrări dr., catedra Chimie anorganică

Deoarece am constatat că la modificarea pH-ului spre valori mici se obțin din nou monomerii $RBigH_2[MoOX_5]$, considerăm existența echilibrului între cele două specii:

monomer paramagnetic $\underset{pH=1}{\overset{pH=8}{\rightleftharpoons}}$ dimer diamagnetic, fapt confirmat și de datele RES.

Lucrarea de față prezintă rezultatele cercetărilor noastre privind izolarea și caracterizarea dimerilor $(RBigH)_2[Mo_2O_4Br_4(H_2O)_2]$ și $[Mo_2O_4(NCS)_2(RBig)_2]$, necitați în literatura de specialitate. Derivații de biguanidină, RBig sînt: N^1 — clorfenil — N^5 — izopropil-, N^1-fenil-, N^1-clorfenil-, N^1-tolil-biguanidina (notați prescurtat în lucrare cu Pald, PhBig, ClPhBig, TBig).

2.1. Partea experimentală

Dimerii, de formulă generală $(RBigH)_2[Mo_2O_4Br_4(H_2O)_2]$ s-au obținut din monomerii $RBigH_2[MoOBr_5]$, prin dizolvarea acestora în HBr 9M și neutralizarea soluțiilor obținute cu o soluție de amoniac-apă 1 : 1 pînă la pH = 8. Cristalele, de culoare brun deschis obținute se spală cu multă apă și se usucă în aer. Compușii obținuți sînt insolubili în apă, solubili în alcool etilic, dimetilformamidă.

Dimerii de formulă generală $[Mo_2O_4(NCS)_2(RBig)_2]$ s-au obținut la tratarea soluției acide a monomerilor $RBigH_2[MoO(NCS)_5]$, cu o soluție amoniac apă 1 : 1, pînă la pH = 8. Compușii se separă sub forma unor pulberi cristaline colorate brun deschis, stabile în aer, solubile în alcool etilic, dimetilformamidă și insolubile în apă.

Pentru compușii aparținînd clasei $(RBigH)_2[Mo_2O_4Br_4(H_2O)_2]$, datele analizei chimice elementare au dus la stabilirea rapoartelor atomice de combinare, ca fiind 1Mo : 4,1 Br : 9,98 N. Formulările au fost făcute avînd în vedere și determinările de conductivitate electrică moleculară. Valorile găsite sînt caracteristice electroliților de tip 1 : 1 (tabel 1.)

Tabelul 1

Date analitice și determinări de conductivitate pentru compușii $(RBigH)_2[Mo_2O_4Br_4(H_4O)_2]$

Compus	Mo% calculat (găsit) gravim cerim)	Br% calculat (găsit)	N% calculat (găsit)	Conductivitate ohm^{-1} cm^2 mol^{-1}
$(PaldH)_2[Mo_2O_4(H_2O)_2]$	17,46 (17,25) (17,15)	29,08 (28,95)	12,72 (12,75)	125
$(PhBigH)_2[Mo_2O_4Br_4(H_2O)_2]$	19,83 (19,60) (19,50)	33,04 (33,95)	14,91 (14,75)	132
$(ClPhBigH)_2[Mo_2O_4Br_4(H_2O)_2]$	18,48 (18,20) (18,10)	34,60 (34,46)	13,58 (13,50)	131
$(TBigH)_2[Mo_2O_4Br_4(H_2O)_2]$	18,35 (18,15) (18,10)	32,61 (32,80)	14,35 (14,30)	140,5

Pe baza rezultatelor obţinute la analiza chimică elementară efectuată asupra compuşilor de tip $[Mo_2O_4(NCS)_2(RBig)_2]$, precum şi a determinărilor de conductivitate electrică moleculară am considerat posibilă formularea acestora ca specii dimere, neelectrolitice. (tabel 2). Rapoartele atomice de combinare găsite au fost 1Mo : 2S : 12N.

Tabelul 2

Date analitice şi determinări de conductivitate pentru compuşii $Mo_2O_4(NCS)_2(RBig)_2$

Compus	Mo% calculat (găsit gravim. cerim.)	S% calculat (găsit)	N% calculat (găsit)	Conductivitate $ohm^{-1} \cdot cm^2mol^{-1}$
$[Mo_2O_4(NCS)_2(Pald)_2]$	21,82 (21,75) (21,72)	7,27 (7,20)	19,11 (19,01)	51
$[Mo_2O_4(NCS)_2(PhBig)_2]$	26,33 (26,30) (26,25)	8,77 (8,70)	23,04 (23,01)	52
$[Mo_2O_4(NCS)_2(ClPgBig)_2]$	24,08 (24,20) (34,15)	8,03 (8,13)	21,57 (21,35)	48
$[Mo_2O_4(NCS)_2(TBig)_2]$	25,50 (25,38) (25,31)	8,50 (8,48)	22,22 (22,31)	39

Starea de oxidare (+5) a molibdenului în toţi dimerii discutaţi aici, a fost verificată prin titrare cerimetrică.

O dovadă în plus pentru existenţa speciilor (Mo(V) în dimeri, o aduce faptul că la tratarea acestora cu HBr sau HCl, se obţin soluţii care dau semnal RES specific monomerilor $[MoOX_5]^{2-}$. Modificarea pH-ului spre valori mai mici, favorizează apariţia monomerilor.

2.2. Datele spectrelor electronice

Măsurătorile spectrofotometrice confirmă structurile propuse pe baza analizei chimice elementare şi a determinărilor de conductivitate electrică moleculară.

Poziţiile maximelor de absorbţie din spectrele electronice sînt redate în fig. 1 şi 2 şi tabel 3.

Tranziţiile de cîmp cristalin apar la frecvenţe de 14000 cm^{-1}, 22000 cm^{-1} şi 37000 cm^{-1}. Banda mai largă, de la frecvenţe de 14000 cm^{-1} a fost atribuită tranziţiei $^2B_2 \rightarrow {}^2E$ (I), în urma căreia electronul efectuează un salt între orbitalele $(d_{xy})^2 \rightarrow (d_{xz}, d_{yz})^2$. Banda de la 22000—22200 cm^{-1} a fost atribuită tranziţiei $^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$, electronul fiind promovat din orbitala d_{xx} în orbitala $d_{x^2-y^2}$. La frecvenţe de ~ 15000 cm^{-1} se observă prezenţa unei benzi de intensitate mare, atribuită unei tranziţii cu transfer de sarcină.

La aproximativ 37000 cm^{-1} apare o bandă intensă, care probabil provine din suprapunerea benzilor cu transfer de sarcină de la 23100 cm^{-1} și 37000 cm^{-1} din anionii $[MoOX_5]^{2-}$, cu benzile de la valori de ~ 39000 cm^{-1}, caracteristice derivaților de biguanidină.

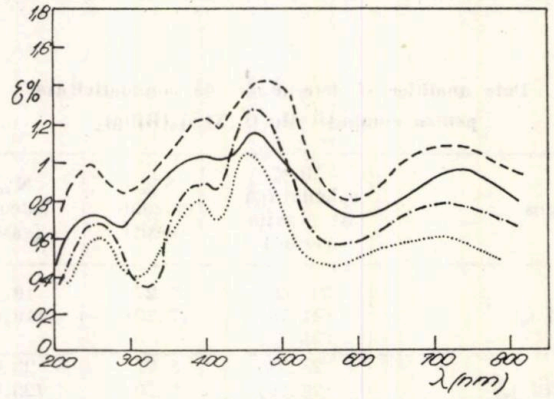


Fig. 1. Spectrele electronice în soluție de dimetilformamidă 10^{-3} ale compușilor
. . . $(PaldH)_2[Mo_2O_4Br_4(H_2O)_2]$
.—.—.— $(PhBihgH)_2[Mo_2O_4Br_4(H_2O)_2]$
$(ClPhBigH)_2[Mo_2O_4Br_4(H_2O)_2]$
$(TBigH)_2[Mo_2O_4Br_4(H_2O)_2]$

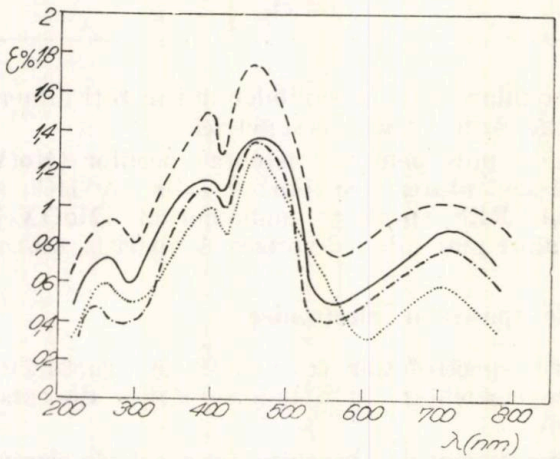


Fig. 2. Spectrele electronice în soluție de dimetilformamidă 10^{-3} M ale compușilor
. . . $[Mo_2O_4(NCS)_2(Pald)_2]$
—.—.— $[Mo_2O_4(NCS)_2(PhBig)_2]$
— — — $[Mo_2O_4(NCS)_2(ClPhBig)_2]$
— — — $[Mo_2O_4(NCS)_2(TBig)_2]$

În general, pentru speciile polinucleare ale Mo(V) cu punte de oxigen, nu a fost dat un calcul complet al nivelelor energetice și al tranzițiilor posibile. Interpretarea spectrelor electronice se face în conformitate cu schemele O.M. existente pentru monomerii $[MoOX_5]^{2-}$ [21].

Tabelul 3

Spectrele electronice în soluție DMF 10^{-3} M ale compușilor $(RBigH)_2[Mo_2O_4Br_4(H_2O)_2]$ și $[Mo_2O_4(NSC)_2(RBig)_2]$

Compus	λ(nm)	ν$(cm)^{-1}$	Atribuiri
$(PaldH)_2[Mo_2O_4Br_4(H_2O)_2]$	714	(14000)	$^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$
	445	(22400)	$^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$
	400	(25000)	$^2B_2 \rightarrow {}^2B(II)$
	270	(37000)	$^2B_2 \rightarrow {}^2B_2(II)$
$PhBigH_2[Mo_2O_4Br_4(H_2O_2)]$	714	(14000)	$^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$
	450	(22200)	$^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$
	398	(25100)	$^2B_2 \rightarrow {}^2B(II)$
	268	(37200)	$^2B_2 \rightarrow {}^2B_2(II)$
$ClPhBigH_2[Mo_2O_4Br_4(H_2O)_2]$	714	(14000)	$^2B_2 \rightarrow {}^2BE(I)$
	450	(22200)	$^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$
	398	(25100)	$^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)I$
	268	(37200)	$^2B_2 \rightarrow {}^2B_2(II)$
$TBigH_2[Mo_2O_4Br_4(H_2O)_2]$	715	(14000)	$^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$
	450	(22200)	$^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$
	400	(25000)	$^2B_2 \rightarrow {}^2E(II)$
	270	(37000)	$^2B_2 \rightarrow {}^2B_2(II)$
$[Mo_2O_4(NCS)_2Pald_2]$	699	(14300)	$^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$
	454	(22000)	$^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$
	396	(25200)	$^2B_2 \rightarrow {}^2E(II)$
	269	(37100)	$^2B_2 \rightarrow {}^2B_2(II)$
$[Mo_2O_4(NCS)_2(PhBig)_2]$	704	(14200)	$^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$
	452	(22100)	$^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$
	400	(25000)	$^2B_2 \rightarrow {}^2E_2(II)$
	270	(37000)	$^2B_2 \rightarrow {}^2B_2(II)$
$[Mo_2O_4(NCS)_2(ClPhBig)_2]$	703	(14200)	$^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$
	452	(22100)	$^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$
	398	(25100)	$^2B_2 \rightarrow {}^2E(II)$
	269	(37100)	$^2B_2 \rightarrow B_2(II)$
$[Mo_2O_4(NCS)_2(TBig)_2]$	699	(14300)	$^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$
	454	(22000)	$^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$
	399	(25050)	$^2B_2 \rightarrow {}^2E(II)$
	270	(37000)	$^2B_2 \rightarrow {}^2B_2(II)$
$(RBigH)_2[Mo_2O_4Cl_4(H_2O)_2]$	680	(14700)	$^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$
	454	(22000)	$^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$
	400	(25000)	$^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$
	270	(37000)	$^2B_2 \rightarrow {}^2B_2(II)$

În cazul dimerilor, benzile sînt mai puțin deplasate, probabil datorită unei interacții între orbitalele d_{xz} și d_{yz} ale metalului cu orbitalele π ale oxigenului terminal, oxigenul din punte și gruparea anionică X^-.

Pentru comparație, în tabelul 3 au fost trecute și benzile compușilor $(RBigH)_2[Mo_2O_4Cl_4(H_2O)_2]$ [22].

2.3. Datele spectrelor de vibrație în infraroșu

Pentru o caracterizare completă a compușilor discutați aici, au fost analizate spectrele de vibrație în infraroșu în domeniul 400—4000 cm^{-1} (tabel 4).

MŰSZAKI EGYETEM 1848 KÖNYVTÁR

Tabelul 4

Benzi de vibrație i.r. specifice pentru compușii $(RBigH)_2[Mo_2O_4Br_4(H_2O)_2]$ și $[Mo_2O_4(NCS)_2(RBig)_2]$

Compus	ν_{MoO_2Mo} (cm^{-1})	$\nu_{Mo(V)O}$ (cm^{-1})	δ_{NCS} (cm^{-1})	ν_{CS} (cm^{-1})	ν_{CN} (cm^{-1})
$(PaldH)_2[Mo_2O_4Br_4(H_2O)_2]$	760	975	—	—	—
$(PhBigH)_2[Mo_2O_4Br_4(H_2O)_2]$	765	980	—	—	—
$(ClPhBigH)_2[Mo_2O_4Br_4(H_2O)_2]$	760	975	—	—	—
$(TiBigH)_2[Mo_2O_4Br_4(H_2O)_2]$	765	980	—	—	—
$[Mo_2O_4(NCS)_2(Pald)_2]$	760	980	480	820	2065
$[Mo_2O_4(NCS)_2(PhBig)_2]$	760	985	485	820	2070
$[Mo_2O_4(NCS)_2(ClPhBig)_2]$	760	985	485	825	2070
$[Mo_2O_4(NCS)_2(TBig)_2]$	765	980	490	820	2075

În regiunea 760 cm^{-1} apare o bandă intensă, care nu este prezentă în spectrele clorurilor de biguanidoniu folosite ca liganzi. Conform datelor din literatură [23, 24], prezența acestor benzi se datorește punții duble MoO_2Mo. Benzile de la 620—630 cm^{-1} sînt, de asemenea moduri de vibrație asociate punții duble de oxigen.

În regiunea 970—980 cm^{-1}, toți compușii prezintă o bandă puternică, atribuită vibrațiilor de întindere a legăturii Mo—O terminale.

Pentru compușii $(RBigH)_2[Mo_2O_4Br_4(H_2O)_2]$, vibrația de întindere ν(OH), specifică apei coordinate, așteptată în domeniul 3000—3500 cm^{-1}, nu poate fi atribuită din cauza suprapunerii cu benzile puternice, proprii ligandului.

Pentru compușii $[Mo_2O_4(NCS)_2(RBig)_2]$, existența ionului NCS^- coordinat a fost confirmată prin prezența modurilor de vibrație caracteristice, ν_{CN}, δ_{NCS}, ν_{CS} la frecvența de 2065—2075 cm^{-1}, 480—490 cm^{-1} și 820—825 cm^{-1} respectiv. Aceste benzi, prin poziția și forma lor, dovedesc existența unor legături de tip Mo—NCS. [24].

Benzile de vibrație caracteristice derivaților de biguanidină apar la valori puțin deplasate față de valorile din compușii necoordinați. Astfel, se regăsesc benzile de vibrație specifice grupărilor CN, NCH, NH_2 în regiunile 1340 cm^{-1}, 1500 cm^{-1} și respectiv 1600—1640 cm^{-1}.

Concluzii

La tratarea soluțiilor acide, obținute prin dizolvarea monomerilor $RBigH_2[MoOX_5]$, unde $X^- = Br^-$, NCS^-, cu derivați de biguanidină, RBig, s-au obținut o serie de compuși coordinativi ai Mo(V), de formule generale $(RBigH)_2[Mo_2O_4Br_4(H_2O)_2]$ și $[Mo_2O_4(NCS)_2(RBig)_2]$. Compușii au fost formulați pe baza analizei chimice elementare și a determinărilor de conductivitate electrică moleculară.

Determinările spectrofotometrice (spectre electronice și de vibrație în infraroșu au condus la următoarele constatări:

— molibdenul este în stare de oxidare (V)

— comparativ cu monomerii $RBigH_2[MoOX_5]$, tranzițiile de cîmp cristalin sînt puțin deplasate, datorită interacției dintre orbitalele ionului metalic central cu orbitalele π ale oxigenului terminal și oxigenul din punte;

— benzile de vibrație de la 950—980 cm^{-1} și 760—770 cm^{-1} dovedesc prezența legăturilor Mo—O terminale și respectiv a punților duble de oxigen, MoO_2Mo.

— în cazul dimerilor $[MoO_4(NCS)_2(RBig)_2]$, se stabilesc legături de tip Mo—NCS, compușii fiind de tip izotiocianat. Această constatare confirmă faptul că molibdenul în stări de oxidare superioare funcționează ca acceptor de clasă „a".

Dimerii $(RBigH)_2[Mo_2O_4Br_4(H_2O)_2]$ și $[Mo_2O_4(NCS)_2(RBig)_2]$ sînt diamagnetici atît sub formă de pulbere, cît și în soluție în dimetilformamidă. În soluție HCl 9M sau HBr 9M se regăsesc semnalele RES caracteristice monomerilor respectivi în soluție de dimetilformamidă, ceeace confirmă existența echilibrului monomer paramagnetic $\rightleftharpoons$ dimer diamagnetic.

4. Tehnici de lucru

Analiza chimică elementară — a fost efectuată după dezagregarea probelor cu apă oxigenată în mediu amoniacal.

Molibdenul a fost determinat gravimetric (prin precipitare cu oxină), și volumetric, prin titrare cerimetrică.

Sulful și bromul au fost determinați gravimetric, sub formă de $BaSO_4$ și AgBr.

Azotul a fost determinat prin microcombustie, folosind metoda micro-Dumas.

Spectrele electronice au fost înregistrate la temperatura camerei, în soluție 10^{-3} M în dimetilformamidă, folosind un spectrofotometru VSU-2 (360—1000 mn.)

Spectrele de vibrație în infraroșu au fost înregistrate pe un spectrofotometru UR-20 Zeiss Yena. Determinările s-au făcut în pastilă de KBr. *Determinările de conductivitate electrică moleculară* s-au efectuat la un conductometru Radelkis, tip OK 102/1 cu un domeniu de măsurare 0,1μS — 0,5 S. Măsurătorile s-au efectuat în soluții în dimetilformamidă 10^{-3}M, la 25°, atribuirile făcîndu-se conform indicațiilor din literatură [25, 26].

BIBLIOGRAFIE

1. *B. J. Bridson, D. A. Edwards,* Inorg. Nuclear Chem. Lett, *10*(4), 301, 1974.
2. *In. G. Eremin, E. F. Kolikova,* J. Analit. Himii, *27*, 1293, (1972)
3. *In. G. Eremin, E. F. Kolikova,* J. neorg. himii, *20*, 1587 (1975)
4. *H. Sabat,* Inorg. Chim. Acta, *7* (3), 365 (1975)
5. *A. T. Pilipenko,* Dokl. Akad. Nauk. SSSR, *244*(1), 12 (1979)
6. *L. P. Greenland,* Anal. Chim. Acta, *69*(2), 335 (1974)
7. *In. G. Eremin,* Zh. Anal. Khim., *31* (4), 723 (1976)
8. *P. K. Agasyan, E. R. Nikolaeva,* Zh. Anal. Khim. *33*(4), 730, (1978)
9. *M. Monidipa,* Talanta *24* (11), 698, (1977)
10. *A. Bridson, E. Fawles,* J. Chem. Soc., 4649 (1963)

11. *H. K. Saha, S. Roy*, J. Indian Chem. Soc. *49*, 292 (1972)
12. *H. K. Saha, M. C. Halder*, J. Inorg. Nuclear Chem., *34*, 697 (1972)
13. *P. C. Mitchell*, J. Inorg. Nuclear Chem. *25*, 963 (1963)
14. *D. A. Edwards*, J. Inorg. Nuclear Chem., *27*, 303 (1965)
15. *M. C. Chakravarti*, J. Inorg. Nuclear Chem., *36* (10), 2265 (1974)
16. *H. K. Saha*, Inorg. Synth. *19* (134), 1979.
17. *M. C. Chakravarti*, Inorg. Chim. Acta *33* (2), 5 (1979)
18. *H. K. Saha*, Indian J. Chem. Soc., *53* (1), 30 (1976)
19. *C. Gheorghiu, A. Meghea, C. Guran*, Rev. de chimie, *33* (8), 741 (1982)
20. *C. Gheorghiu, C. Guran*, Rev. de chimie, sub tipar.
21. *H. B. Gray, C. Hare*, Inorg. Chem. 1, 363, 1962.
22. *P. Spacu, L. Antonescu*, Rev. Roumain de chimie, *17*(11), 1351 (1972)
23. *C. Gheorghiu, L. Antonescu*, Analele Univ. Buc. 20(2), 113ĩ (1972)
24. *K. Nakamoto*, Infrared Spectra of Inorganic Coordination Compounds Willex Interscience, 1970, p. 251, 87.
25. *D. J. Fillips, S. Y. Tyrec*, J. Amer Chem. Soc. *83*, 1806 (1961)
26. *C. Willkinson*, J. Chem. Soc. (A), 2176 (1964).

New Dimer Compounds

The present paper deals with a series of new Mo(V) dimer compounds, $(RBigH)_2[Mo_2O_4Br_4(H_2O)_2]$ and $[Mo_2O_4(NCS)_2(RBig)_2]$, where RBig = N^1-chlorophenyl-N^5-isopropylbiguanidine, N^1-phenylbiguanidine, N^1-chlorophenylbiguanidine and N^1-tolylbiguanidine.

The compounds have been characterized by elementary chemical analyses, IR and electronic spectra, measurements of electrical conductivity analysis.

The absence of the RES signals provide the dimer structure of this compounds. In acidic solution (HCl or HBr 9M) is present the RES signals characteristic to the monomers $RBigH_2[MoOX_5]$, were $X = Br^-$, NCS^-.

C.Z: 661.833.544: 534.321.9

OBTINEREA TIOSULFATULUI DE SODIU IN CIMPUL UNDELOR ULTRASONICE

D. NEGOIU, N. POPA, CLAUDIA PANAIT*

În lucrare s-a întreprins un studiu asupra obținerii tiosulfatului de sodiu prin oxidarea, în cîmp ultrasonic, a sulfitului de sodiu în prezență de sulf. Procesul realizat în diferite condiții evoluează cu formarea în sistem, alături de ionul tiosulfat a ionilor sulfură și sulfat.

I. Introducere

La propagarea undelor ultrasonice prin apă și soluții apoase, în semiperioada de destindere cînd presiunea acustică devine negativă, în punctele de slabă rezistență, în urma anulării forțelor de coeziune se produce o scindare, cu apariția în acele puncte, a unor bule microscopice numite cavitații ultrasonice [1—7].

Formarea și distrugerea cavitației ultrasonice este însoțită de efecte optice [7—12], acustice secundare [8, 9], mecanice [8, 13] și termice [8].

Relația de față între apariția luminescenței ultrasonice și dezvoltarea bulei de cavitație cît și spectrul său asemănător radiației corpului negru sînt indicii pentru ipoteza apariției unor temperaturi ridicate în interiorul cavitației, efect pus pe seama comprimărilor adiabatice ale acestora.

Această ridicare locală de temperatură se admite că stă la baza activării unor sisteme chimice și respectiv la formarea radicalilor [12].

În lucrarea de față s-a urmărit desfășurarea procesului de sulfurare a sulfitului de sodiu în cîmpul undelor ultrasonice, proces, care după cum este cunoscut, este influențat de efectul termic.

II. Rezultate și discuții

1. *Ultrasonoliza sistemului sulfit de sodiu-sulf*

În urma analizei produșilor rezultați în procesul de ultrasonoliză a 150 cm^3 soluție 1% sulfit de sodiu, în prezența unei cantități de sulf corespunzătoare unei sulfurări totale se constată formarea în sistem a hidrogenului sulfurat și a sulfatului de sodiu (tabel 1).

Mărind concentrația soluției de sulfit de sodiu la 4,2%, după 72 minute de expunere, se decelează prezența ionilor de tiosulfat alături de cei de sulfură și sulfat (tabel 2).

* Prof. dr. docent; Asist.; Prof. dr. catedra Chimie anorganică și tehnologie anorganică

Tabelul 1

Ultrasonoliza sistemului: sulfit de sodiu 1% — sulf

Nr. crt.	timp exp. min	în prezență de argon			în prezență de oxigen		
		S^{2-} %	SO_4^{2-} %	SO_3^{2-} %	S^{2-} %	SO_4^{2-} %	SO_3^{2-} %
1	36	0,83	—	99,17	0,54	—	99,46
2	72	1,25	—	98,76	0,96	0,84	98,20
3	108	1,64	—	98,26	1,09	0,88	98,03
4	144	2,25	0,90	96,85	1,41	1,47	97,12
5	180	3,06	0,85	96,09	1,74	2,29	95,97
6	216	3,61	1,76	94,63	2,03	2,52	95,45
7	252	3,84	2,36	93,80	2,31	3,32	94,37
8	288	3,97	2,49	93,54	2,26	3,82	93,92
9	324	4,28	2,72	93,00	2,60	3,82	93,64
10	360	4,45	2,72	92,50	2,75	4,43	92,83
11	396	4,80	3,00	92,30	2,89	4,87	92,24
12	432	4,97	3,22	91,84	3,20	5,03	91,77

Tabelul 2

Ultrasonoliza sistemului: sulfit de sodiu 4,2% — sulf

Nr. crt.	timp exp. min.	în prezență de argon				în prezență de oxigen			
		S^{2-} %	$S_4^{2-}O$%	$S_2P_3^{2-}$ %	SO_3^{2-} %	S^{2-} %	SO_4^{2-} %	$S_2O_3^{2-}$ %	SO_3^{2-} %
1	36	0,76	—	—	99,14	0,47	0,52	—	99,00
2	72	0,98	0,88	0,51	97,64	0,67	1,11	0,65	97,57
3	108	1,23	1,15	1,20	96,42	0,65	1,72	1,04	96,59
4	144	1,75	1,38	1,56	95,30	1,02	2,14	1,24	95,46
5	180	2,14	1,35	2,01	94,40	1,31	2,50	1,38	94,80
6	216	2,48	1,75	2,35	93,40	1,50	2,89	1,55	94,00
7	252	2,60	1,81	2,88	92,65	1,82	3,30	1,65	93,20
8	288	2,67	2,30	3,20	91,85	1,89	3,84	1,93	92,30
9	324	2,85	2,65	3,55	91,00	2,10	4,12	2,25	91,52
10	360	2,98	2,70	3,70	90,60	2,17	4,77	2,50	90,49
11	396	3,21	3,18	4,09	89,52	2,25	5,14	2,93	89,65
12	432	3,50	3,44	4,58	89,00	2,31	5,26	3,12	89,24

Concentrația acestor ioni, formați în cîmp ultrasonic, crește cu timpul de expunere deși cu cantități relativ reduse. Menținerea procentului de hidrogen sulfurat la valori scăzute, mai ales sub oxigen, comparativ cu procentul corespunzător sulfatului, poate fi explicată pe seama influenței directe a oxigenului și respectiv a apei oxigenate (1—3), ce se formează în sistem sub acțiunea undelor ultrasonice [4, 6, 15]

$$2H_2S + O_2 \rightarrow 2H_2O + 2S \quad (1)$$

$$H_2S + H_2O_2 = 2H_2O + S \quad (2)$$

$$2Na_2SO_3 + O_2 \rightarrow 2Na_2SO_4 \quad (3)$$

Menținînd concentrația soluției de sulfit la 4,2% și înlocuind floarea de sulf cu sulf coloidal, se constată (tabel 3) o creștere a concentrației ioni-

lor de tiosulfat, dar cu valori nesemnificative pentru creșterea randamentului procesului de ultrasonoliză.

Mărind concentrația soluției de sulfit de sodiu la 8,4%, se realizează (tabel 4) atît sub oxigen cît și sub argon, o creștere a cantității de tiosulfat și sulfat, în cazul sulfatului creșterea fiind mai pronunțată sub oxigen. Concentrația ionilor de sulfură deși mai redusă sub oxigen, nu prezintă modificări importante față de experiențele anterioare.

Dacă la sistemele respective, expuse în cîmpul undelor ultrasonice, se adaugă acid formic, acrilamidă sau aliltiouree, care sînt eficienți captori ai radicalilor OH [13, 14] are loc o inhibare a formării sulfatului și tiosulfatului de sodiu.

Tabelul 3

Ultrasonoliza sistemului: sulfit de sodiu 4,2% — sulf coloidal

Nr. crt.	timp exp. min.	în prezență de argon		
		SO_4^{2-} %	$S_2O_3^{2-}$ %	SO_3^{2-} %
1	36	—	0,72	99,25
2	72	0,97	1,30	97,70
3	108	1,24	1,70	97,05
4	144	1,53	1,85	96,60
5	180	1,81	2,90	95,33
6	216	1,79	3,20	95,00
7	252	2,25	3,60	94,15
8	288	2,60	4,00	93,40
9	324	3,15	4,48	92,37
10	360	3,20	5,05	91,75
11	396	3,33	5,38	91,30
12	432	3,72	5,65	90,60

Tabelul 4

Ultrasonoliza sistemului: sulfit de sodiu 8,4% — sulf

Nr. crt.	timp exp. min.	în prezență de argon				în prezență de oxigen			
		S^{2-} %	SO_4^{2-} %	$S_2O_3^{2-}$ %	SO_3^{2-} %	S^{2-} %	SO_4^{2-} %	$S_2O_3^{2}$ %	SO_3^{2} %
1	36	0,85	0,62	0,71	97,85	—	1,20	1,05	97,74
2	72	0,80	0,80	1,08	97,30	0,44	1,74	1,20	96,60
3	108	1,42	1,33	2,15	95,10	0,60	1,95	2,79	94,66
4	144	1,56	2,08	2,69	93,67	1,11	3,04	3,08	92,77
5	180	2,11	2,75	3,70	91,44	1,18	3,77	4,75	90,30
6	216	2,50	3,11	4,58	89,78	1,33	4,68	6,02	87,97
7	252	2,73	3,63	6,12	87,52	1,64	4,95	6,83	86,58
8	288	3,12	4,16	6,98	85,74	1,79	5,55	7,85	84,80
9	324	3,29	4,75	8,34	83,60	2,12	5,12	8,64	83,12
10	360	3,40	5,05	8,72	82,82	2,41	6,66	8,97	81,95
11	396	3,57	5,51	8,91	82,00	2,60	7,11	9,34	80,95
12	432	3,88	6,20	9,21	80,71	2,93	7,36	9,98	79,73

Cantități reduse de sulfat, se identifică în aceste condiții, în cazul expunerilor sub oxigen, fenomen ce poate fi pus pe seama oxidării directe a sulfitului de sodiu de către oxigenul molecular.

Inhibarea acțiunii de formare, în cîmp ultrasonic, a sulfatului și tiosulfatului de sodiu, în prezența captorilor de radicali indicați și decelarea în continuare și în prezența acestor captori, a hidrogenului sulfurat,

ne-a determinat să considerăm pentru procesul respectiv de ultrasonoliză, următorul mecanism radicalic :

$$HOH \longrightarrow H + H\dot{O} \quad (4)$$

$$H + H \longrightarrow H_2 \quad (5)$$

$$2H \longrightarrow 2H^+ + 2e \quad (6)$$

$$S + 2e \longrightarrow S^{2-}$$

$$H\dot{O} + H\dot{O} \longrightarrow H_2O_2 \quad (7)$$

$$H\dot{O} + H_2 \longrightarrow H_2O + H \quad (8)$$

$$H + H_2O_2 \longrightarrow H_2O + H\dot{O} \quad (9)$$

$$SO_3^{2-} \xrightarrow[S^{2-}]{2\dot{O}H} S_2O_3^{2-} + 2HO^- \quad (10)$$

$$SO_3^{2-} \xrightarrow[OH_2]{2\dot{O}H} SO_4^{2-} + 2HO^- \quad (11)$$

$$SO_3^{2-} + H_2O_2 \rightarrow SO_4^{2-} + H_2O \quad (12)$$

$$2H^+ + 2HO^- \rightarrow 2H_2O \quad (13)$$

$$2S_2O_3^{2-} + 2H\dot{O} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2HO^- \quad (14)$$

$$S_2O_3^{2-} + 2HO^- + 4H_2O_2 \rightarrow 2SO_4^{2-} + 5H_2O \quad (15)$$

În acord cu reacţiile indicate (4—15), s-a decelat în timpul ultrasonolizei, apa oxigenată.

Scăderea concentraţiei hidrogenului sulfurat poate fi corelată parţial, cu acţiunea oxidantă a acesteia (2), mai ales în absenţa oxigenului sau sub oxigen pe seama fixării parţiale a hidrogenului într-un radical cu rol oxidant (16—18).

$$H + O_2 \longrightarrow H\dot{O}_2 \quad (16)$$

$$H\dot{O}_2 + H\dot{O}_2 \longrightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (17)$$

$$H\dot{O} + HO_2 \longrightarrow H_2O + O_2 \quad (18)$$

Obţinerea unor cantităţi reduse de tiosulfat de sodiu şi diminuarea creşterii procentului de tiosulfat cu timpul de expunere, ar putea fi explicată parţial prin reacţiile (14) şi (15).

2. *Ultrasonoliza sistemului sulfit de sodiu-sulf-tetraclorură de carbon*

Formarea cîmpului ultrasonic, într-un sistem format din 75 cm^3 soluţie sulfit de sodiu 8,4%, 75 cm^3 tetraclorură de carbon şi sulf, într-o cantitate corespunzătoare unei sulfurări totale, conduce practic la o triplare a cantităţii de sulfat. Prezenţa în sistem a tetraclorurii de carbon conduce la dispariţia nu numai a tiosulfatului dar şi a hidrogenului sulfurat care se forma alături de tiosulfat, în toate celelalte cazuri (tabel 5).

Tabelul 5

Ultrasonoliza sistemului: sulfit de sodiu 8,4% — sulf-tetraclorură de carbon

Nr. crt.	timp exp. min.	în prezență de argon		în prezență de oxigen	
		SO_4^{2-} %	SO_3^{2-} %	SO_4^{2-} %	SO_3^{2-} %
1	36	2,91	97,02	2,73	97,12
2	72	3,45	96,34	3,70	96,05
3	108	3,72	96,16	4,90	94,83
4	144	4,55	95,08	6,77	93,11
5	180	5,14	94,82	7,33	92,27
6	216	5,61	94,34	7,98	91,86
7	252	5,90	94,10	8,82	91,00
8	288	6,83	93,15	10,14	89,22
9	324	7,41	92,58	10,87	88,34
10	360	8,22	91,80	12,26	87,28
11	396	9,66	90,35	13,08	86,13
12	432	10,52	89,40	14,12	85,53

Acest efect poate fi explicat prin fenomenul de ultrasonoliză pe care îl suferă tetraclorura de carbon, fenomen ce are loc cu formarea de clor în sistem [4—6, 13—15].

Formarea clorului la interfața dintre cele două faze are ca urmare crearea unui mediu oxidant, atît pentru hidrogenul sulfurat (19), sulfit(20) cît și pentru tiosulfat(21).

$$H_2S + Cl_2 \longrightarrow 2HCl + S \qquad (19)$$

$$SO_3^{2-} + Cl_2 + H_2O \rightarrow 2HCl + SO_4^{2-} \qquad (20)$$

$$Na_2S_2O_3 + 4Cl_2 + 5H_2O \rightarrow 2NaHSO_4 + 8HCl \qquad (21)$$

Evoluția procesului de ultrasonoliză în cazul acestui sistem conturează rolul important pe care îl prezintă ultrasonoliza halogenurilor organice. Acțiunea clorului, format în sistem, devine astfel preponderentă față de acțiunea oxidantă propriu-zisă a cîmpului ultrasonic.

3. *Ultrasonoliza sistemului sulfit de sodiu-disulfură de carbon*

În urma realizării cîmpului ultrasonic, în sistemul format din 75 cm^3 soluție sulfit de sodiu 8,4% și 75 cm^3 disulfură de carbon s-au format alături de carbon, ioni de sulfat și tiosulfat (tabel 6). Concentrațiile acestor ioni sînt mai mici decît în procesele de ultrasonoliză anterioare. Se decelează de asemenea, în urme, prezența hidrogenului sulfurat.

Formarea tiosulfatului, hidrogenului sulfurat și a carbonului se poate corela cu scindarea, în cîmp ultrasonic, a legăturii dintre carbon și sulf, respectiv cu formarea în sistem, printr-un proces radicalic a carbonului, sulfului și hidrogenului sulfurat [15].

Formarea sulfatului de sodiu, poate fi explicată mulțumitor pe baza reacțiilor (11), (12) și (15).

Tabelul 6

Ultrasonoliza sistemului : sulfit de sodiu 8,4% — disulfură de carbon

Nr. crt.	timp exp. min.	în prezență de argon		
		SO_4^{2-} %	$S_2O_3^{2-}$ %	SO_3^{2-} %
1	36	—	—	99,73
2	72	0,28	—	99,39
3	108	0,64	—	99,26
4	144	1,12	0,63	98,00
5	180	1,65	0,93	97,28
6	216	1,84	1,28	97,00
7	252	1,80	1,43	96,74
8	288	2,66	1,80	95,64
9	324	2,87	2,05	94,62
10	360	3,32	2,35	94,13
11	396	3,61	2,44	94,01
12	432	3,79	2,69	93,55

III. Partea experimentală

1. *Obținerea cîmpului ultrasonic*

Producerea undelor ultrasonice s-a realizat cu un generator piezoelectric-ULA 250.

Excitarea cuarțului, fixat într-o montură specială, s-a făcut aplicînd pe fețele piezocuarțului o tensiune electrică alternativă de înaltă frecvență (1 MHz). Tensiunea (2,1 kV) și curentul (278,5 mA) aplicat plăcii de cuarț sînt controlate cu ajutorul instrumentelor de măsură, cu care este echipată instalația.

Tensiunea de alimentare a generatorului a fost menținută la 220 V cu ajutorul unui stabilizator exterior.

Undele ultrasonice longitudinale, sînt dirijate spre fereastra acustică a celulei de reacție, prin intermediul unui mediu de cuplaj (ulei de transformator). Grosimea stratului intermediar de cuplaj este de 32 mm, temperatura de 29—30°C iar factorul de cuplaj 0,01014.

În cazul tuturor experiențelor, s-a menținut aceeași geometrie de amplasare a celulei de reacție cît și aceeași celulă de reacție.

Celula de reacție este prevăzută cu fereastră acustică convexă. Grosimea ferestrei acustice este de 1,8 mm iar impedanța acustică de $13{,}61 \cdot 10^6$ Kg/m^{2}s. Celula, cu un diametru interior de 42 mm este adaptată pentru a fi termostatată la 25°C.

2. *Condiții de lucru*

Soluțiile supuse procesului de ultrasonoliză se obțin prin dizolvarea sulfitului de sodiu în apă bidistilată și dezaerată.

Dată fiind necesitatea fazei gazoase, condiție a apariției și dezvoltării cavității ultrasonice, la fiecare 12 minute de expunere, prin soluția respectivă se trece timp de 6 minute, cu un debit de 250 cm^3/minut argon sau oxigen.

3. *Dozarea produșilor rezultați la ultrasonoliză*

Din proba luată spre analiză se precipită ionul de sulfură, sub formă de sulfură de cadmiu iar din soluția rămasă, după filtrarea sulfurii de cadmiu, se dozează ceilalți ioni.

În vederea dozării ionului de sulfură, peste creuzetul cu sulfură de cadmiu se adaugă o soluție de acid clorhidric 1 : 1 și ulterior 10 cm^3 soluție iod 10^{-1}n. Se agită pînă la dizolvarea precipitatului, după care se retitrează excesul de iod cu o soluție de tiosulfat de sodiu 10^{-1} n în prezență de amidon. Diferența dintre cantitatea de iod din cei 10 cm^3 și cantitatea de iod determinată prin retitrarea excesului de iod corespunde conform reacției (22) :

$$I_2 + S^{2-} = 2I^- + S \qquad (22)$$

ionului de sulfură ce se formează în cîmpul ultrasonic.

Folosind acțiunea reducătoare, atît a sulfitului cît și a tiosulfatului asupra iodului, care are loc cantitativ, conform reacțiilor (23, 24) :

$$2S_2O_3^{2-} + I_2 = 2I^- + S_4O_6^{2-} \qquad (23)$$

$$H_2O + SO_3^{2-} + I_2 = 2I^- + SO_4^{2-} + 2H^+ \qquad (24)$$

dozarea sulfitului și a tiosulfatului s-a făcut ca sumă a acestora pe cale iodometrică.

Dozarea ionului de sulfat rezultat în urma oxidării, în cîmpul undelor ultrasonice, a sulfitului (11, 12) s-a făcut sub formă de sulfat de bariu.

În acest sens, proba de analizat se încălzește la fierbere, în prezență de acid clorhidric. În urma acestui proces, sulfitul și tiosulfatul se descompun trecînd în dioxid de sulf, respectiv dioxid de sulf și sulf în cazul tiosulfatului. După separarea sulfului coloidal, din soluția respectivă se dozează ionul de sulfat.

În vederea stabilirii cantității de sulfit(x) și tiosulfat (y), dozate inițial ca sumă, prin metoda iodometrică, se supune oxidării cu apă oxigenată, în mediu bazic, o probă identică. Atît tiosulfatul cît și sulfitul trec în sulfat conform reacțiilor :

$$Na_2S_2O_3 + 2NaOH + 4H_2O_2 = 2Na_2SO_4 + 5H_2O \qquad (25)$$

$$Na_2SO_3 + H_2O_2 = Na_2SO_4 + H_2O \qquad (26)$$

Sulfatul dozat în această probă provine din oxidarea tiosulfatului, și sulfitului cît și a ionului de sulfat, existent în mediul postultrasonolitic. Cunoscînd valoarea cantității de sulfat formată în cîmp ultrasonic, (dintr-o determinare anterioară) prin diferență se poate stabili cantitatea de sulfat rezultată prin oxidarea ionilor tiosulfat și sulfit.

Ţinînd cont de stoechiometria reacţiilor (23—26) se determină cantitatea de sulfit(x) şi tiosulfat(y) din ecuaţiile :

$$\frac{126{,}9\ x}{126{,}04} + \frac{126{,}9\ x}{158} = V\ cm^3\ sol.\ I_2 \cdot T$$

$$\frac{96\ x}{126{,}04} + \frac{296\ y}{158} = g\ SO_4^{2-}$$

IV. Concluzii

S-a efectuat un studiu asupra procesului de sulfurare a sulfitului în cîmp ultrasonic.

Evoluţia acestui proces de ultrasonoliză, deşi are loc cu randamente scăzute, evidenţiază posibilitatea de desfăşurare concomitentă în cîmp ultrasonic, atît a proceselor de oxidare cît şi a celor de reducere.

Inhibarea efectului cîmpului ultrasonic în prezenţa unor eficienţi captori ai radicalilor OH, conturează şi în cazul acestui proces de ultrasonoliză, caracterul radicalic al proceselor chimice iniţiate la propagarea undelor ultrasonice.

BIBLIOGRAFIE

1. *A. Loomis, W. Richards*, J. Am. Chem. Soc., 49, 3086, 1927
2. *Szu Ciu Liu, W. Hsien*, J. Am. Chem. Soc., 56, 1005, 1934
3. *R. Busnel*, J. chim. phys., 50, 101, 1953
4. *O. Lindstrom*, J. Acoust. Soc. Am., 27, 655, 1955
5. *P. Rennaud*, J. chim. phys., 52, 339, 1955
6. *R. Prudhomme*, J. chim. phys., 54, 332, 1957
7. *A. Huravlev, V. Akopean*. Ultrazvucovoe svecenie, 1977
8. *B. Nolting, E. Neppiras*, Proc. Phys. Soc., 63, 674, 1950
9. *I. Elpiner*, Akust. J. 6, 1, 3, 1960
10. *K. Negishi*, J. Phys. Soc. Jap., 7, 1450, 1961
11. *V. Griffing*, J. Chem. Phys., 25, 926, 1956
12. *M. Margulis*, Zh. Fiz. Khim., 52, 605, 1978
13. *A. Weissler*, J. Am. Chem. Soc., 81, 1077, 1959
14. *M. Del Duca, Y. Yeager, M. Davis*, J. Acoust. Soc. Am., 30, 31, 1958
15. *S. Srivastova*, Nature, 46, 182, 1958

L'obtention du thiosulfate de sodium en champ ultra-soniques

On a étudié l'obtention du tiosulfate de sodium par l'oxidation du sulfite de sodium en présence du soufre en champ ultra-soniques. Le processus, réalisé dans de différentes conditions, conduit finalment à un système contenant les ions thiosulfate, sulfure et sulfate.

C.Z. :691.54

BILDUNG UND ERHÄRTUNGSEIGENSCHAFTEN VON SULFATALUMINATZEMENT

I. TEOREANU, MARIA GEORGESCU, ANNEMARIE PURI *

Es werden die physikalisch-chemischen Vorgänge bei dem Brennen von Sulfataluminatklinkern mit 25—50% $2CaO \cdot SiO_2$, 15—40% $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$, 20—30% $3(CaO \cdot Al_2O_3) \cdot CaSO_4$ und 15% $CaSO_4$ untersucht. Derartige Massen haben nach 30—60 Minuten Brenndauer bei 1200—1250°C weniger als 1,5% ungebundenes CaO. Die Bildung der verschiedenen Klinkermineralien wird sowohl von der Brenntemperatur, als auch Brenndauer, beeinflusst. Im Temperaturbereich 1000—1200°C bildet sich als Zwischenphase Sulfatspurit, welcher nach 1200°C zersetzt wird.

Die mechanischen Festigkeiten der Zemente, welche durch Mahlen der Klinker bis zu ungefähr 3000 cm^2/g hergestellt wurden, hängen in bedeutendem Masse von ihrer Zusammensetzung ab. Das Fortschreiten der Hydratationsvorgänge sowie die Natur der dabei entstehenden Hydratphasen wird durch Roentgendiffraktometrie und Werte des chemisch gebundenen Wassers, erläutert.

1. Einleitung

Für den heutigen Energiehaushalt ist es von grosser Bedeutung hochwertige Bindemittel mit möglichst niedrigem Energieaufwand herzustellen. Sulfataluminatzemente sind Bindemittel welche dieser Anforderung entsprechen, da sie bei 1200—1250°C gargebrannt werden können und, durch ihren Calciumsulfataluminatgehalt, schon nach kurzer Erhärtungsdauer, gute mechanische Festigkeiten entwickeln [1—4].

2. Versuchsbedingungen

Es werden die physikalisch-chemischen Vorgänge bei dem Brennen von Massen aus dem System $CaO—SiO_2—Al_2O_3—Fe_2O_3—SO_3$ sowie die Erhärtungseigenschaften der dabei entstehenden Sulfataluminatklinker, untersucht. Aus $CaCO_3$, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 und $CaSO_4.2H_2O$ wurden die, in Tabelle 1 angeführten Massen synthetisiert.

Die Klinkerbildung wurde durch DTA der Rohmehle, sowie durch Bestimmen des ungebundenen CaO und Roentgendiffraktometrie der bei 1200° und 1250°C, 30, bzw. 60 Minuten lang gebrannten Massen, untersucht. Die Erhärtungseigenschaften der Sulfataluminatklinker wurden durch die mechanische Festigkeit und das chemisch gebundene Wasser der entsprechenden Zemente (2800—3000 cm^2/g Blaine war die Mahlfeinheit dieser Zemente) bestimmt. Die Natur der Hydratphasen wurde roentgenographisch untersucht.

* Prof. Dr. Dozent ; Konferentiar Dr. ; ; Lektor Dr.

Tabelle 1

Zusammensetzung der Massen

Klinker-symbol	Potentielle mineralogische Zusammensetzung (%)			
	C_2S	C_4AF	$C_4A_3\bar{S}$	$CaSO_4$
A	25	40	20	15
B	25	35	25	15
C	25	30	30	15
D	40	25	20	15
E	45	20	20	15
F	50	15	20	15

3. Physikalisch-chemische Vorgänge bei der Bildung von Sulfataluminatklinker

Die DTA-Kurven der Massen C und F — Bild 1, zeigen, ausser den Endospitzen der Gipsdehydratation und $CaCO_3$-Entsäuerung, mehrere Exoeffekte im Temperaturbereich 950—1250°C. Um die sich dabei bildenden Phasen zu identifizieren wurden bei 950° bis 1160°C gebrannte Massen roentgenographisch untersucht. Bild 2 zeigt einen Auszug dieser Diffraktogramme für die Masse F.

Man sieht dass in der bei 950°C gebrannten Masse, $CaSO_4$ und CaO die einzigen Kristallphasen sind. Bei 980°C werden die Sulfataluminatinterferenzen deutlich sichtbar und ihre Intensität wächst mit der Brenntemperatur (s. auch [5]). Die Exospitze bei 970—980°C kann also der Bildung von $C_4A_3\bar{S}$ zugesprochen werden.

Das weitere Anwachsen der Brenntemperatur führt zu der Bildung von Sulfatspurit. welcher auf dem Diffraktogramm der bei 1130°C gebrannten Probe klar sichtbar ist. Bei 1160°C ist die Intensität der Sulfatspuritinterferenzen bedeutend angewachsen, während diejenige der $CaSO_4$-Interferenzen stark abgenommen hat. Folglich kann die Expospitze bei 1100—1120°C der Bildung von Sulfatspurit zugesprochen werden welcher, nach Hiroshi [6], in diesem Temperaturbereich mit $C_4A_3\bar{S}$ koexistiert, wobei C_2S nicht als individuelle Phase auftritt.

In den Diffraktogrammen der bei 1200°C gebrannten Proben (Bild 3 und 4) sind die Sulfatspuritinterferenzen nicht mehr sichtbar; es erscheinen aber die Interferenzen für $\beta-C_2S$ und die Intensität der $CaSO_4$-Linien ist grösser als bei 1160°C. Der in Bild 1 sichtbare Effekt bei 1200°C kann dementsprechend als eine Überlappung der exothermen C_2S-Bildung aus $CaO+SiO_2$ mit der endothermen Sulfatspuritzersetzung angesehen werden. Diese Hypothese wird sowohl von dem Wiederanwachsen der Intensität der $CaSO_4$-Linien, als auch dem Verschwinden der CaO-Linien in den, bei 1200°C gebrannten Klinkern, unterstützt. Die analytisch bestimmten Werte des nichtgebundenen CaO in den bei 1200°C gebrannten Klinkern liegen zwischen 0,37% und 1,5%.

Das Anwachsen der Brenntemperatur von 1200° auf 1250°C führt, bei allen Klinkern, zu einem Anwachsen der Intensität der $\beta-C_2S$ und C_4AF-Linien. Das Verlängern der Brenndauer bei 1250°C, von 30 auf

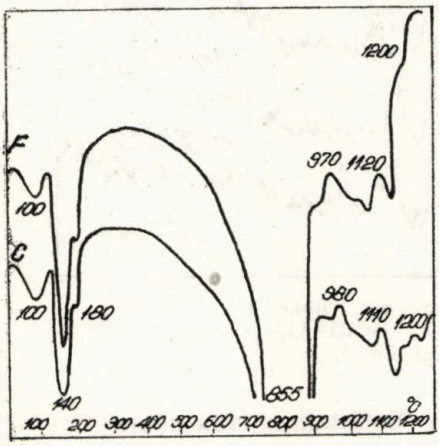


Bild 1 — DTA-Kurven der Massen C und F

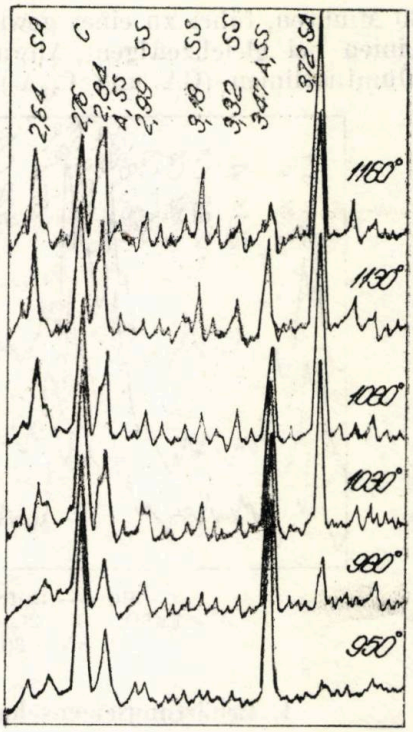


Bild 2 — Diffraktogramme der bei verschiedenen Temperaturen gebrannten Masse F:
A — $CaSO_4$; C — CaO; SA — $3(CaO \cdot Al_2O_3) \cdot CaSO_4$; SS — $2(2CaO \cdot SiO_2) \cdot CaSO_4$

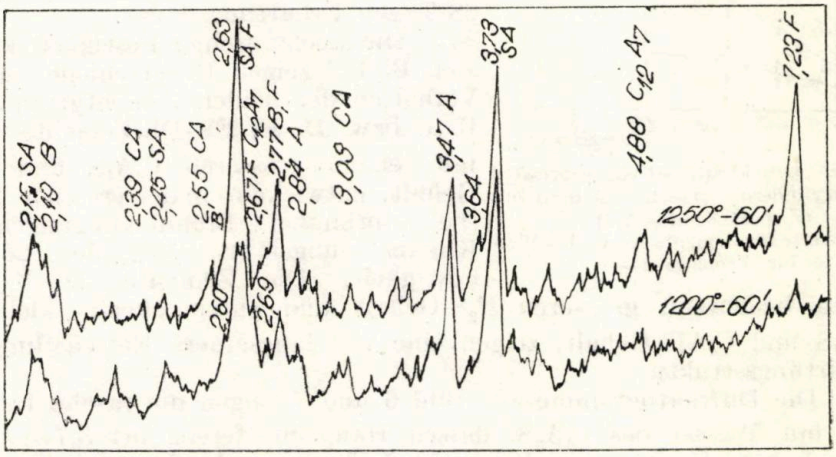


Bild 3 — Diffraktogramme der Klinker A:
A — $CaSO_4$; B — $2CaO \cdot SiO_2$; F — $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$
SA — $3(CaO \cdot Al_2O_3) \cdot CaSO_4$

60 Minuten, führt zu einer gewissen Abnahme der Intensität der $C_4A_3\bar{S}$-Linien bei gleichzeitigem Anwachsen der $CaSO_4$ und einiger Calciumaluminatlinien (CA und $C_{12}A_7$).

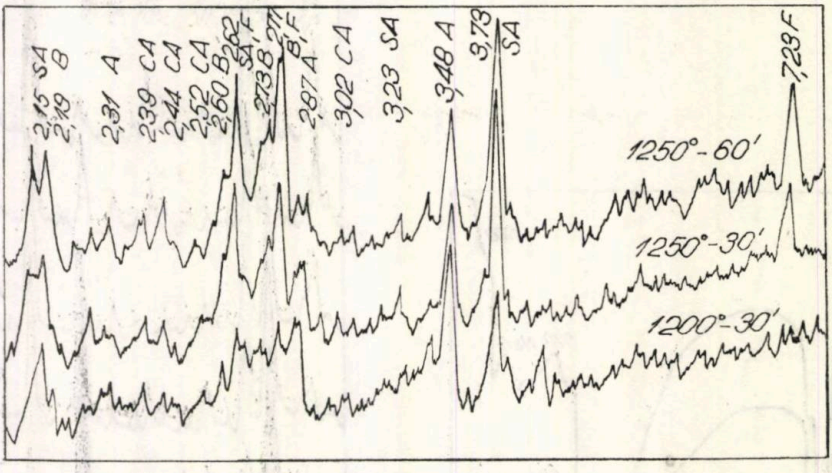


Bild 4 — Diffraktogramme der Klinker F:
A — $CaSO_4$; B — $2CaO \cdot SiO_2$; F — $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$;
SA — $3(CaO \cdot Al_2O_3) \cdot CaSO_4$

4. Erhärtungseigenschaften der Sulfataluminatzemente

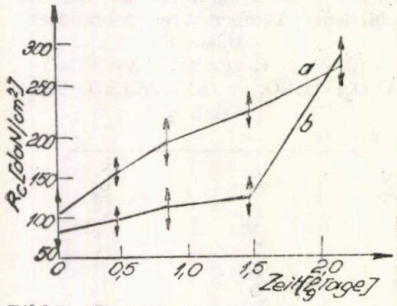


Bild 5 — Druckfestigkeit von gepressten Kleinzylindern (Ø = h = 20 mm) aus Mörtel (Zement/Sand = 1/3):
a — Werte für Zemente A—C; b — Werte für Zemente D—F

Die untersuchten Sulfataluminatzemente zeigen gute hydraulische Eigenschaften. Das chemisch gebundene Wasser schwankt zwischen 15,5% und 22,65% nach einem Tag, bzw. 16,2—27,4% nach 28 Tagen Erhärtungsdauer.

Die mechanischen Festigkeitskurven aus Bild 5 zeigen Unterschiede in dem Verhalten der beiden Zementgruppen (A, B, C bzw. D, E, F). Die Zemente A—C, mit einem grösseren $C_4A_3\bar{S}$ und C_4AF Gehalt, entwickeln in den ersten 3 Tagen (bei optimalen Brennbedingungen der Klinker) ungefähr 75% der 28-Tage Festigkeit. Die Zemente D—F, mit einem bedeutend grösseren C_2S-Gehalt und entsprechend kleinerem $C_4A_3\bar{S}$ und C_4AF Gehalt, zeigen eine viel langsamere Entwicklung der Erhärtungsstruktur.

Die Diffraktogramme aus Bild 6 und 7 zeigen die rasche Interaktion mit Wasser des $C_4A_3\bar{S}$, dessen Hauptinterferenz bei 3,74Å schon nach kurzer Hydratationsdauer (1—7 Tage) stark abnimmt. Über die bedeutende Reaktivität von $C_4A_3\bar{S}$ informieren auch frühere Arbeiten [3, 4, 5, 7]. Kuznetzova und Kravtschenko [3] zeigen, dass der Hydra-

tationsgrad von $C_4A_3\overline{S}$, nach kurzer Erhärtungsdauer, mit demjenigen von $C_{12}A_7$ vergleichbar ist, während in der Arbeit [5] für $C_4A_3\overline{S}$ bessere hydraulische Eigenschaften als für C_3A festgestellt wurden. Die bedeu-

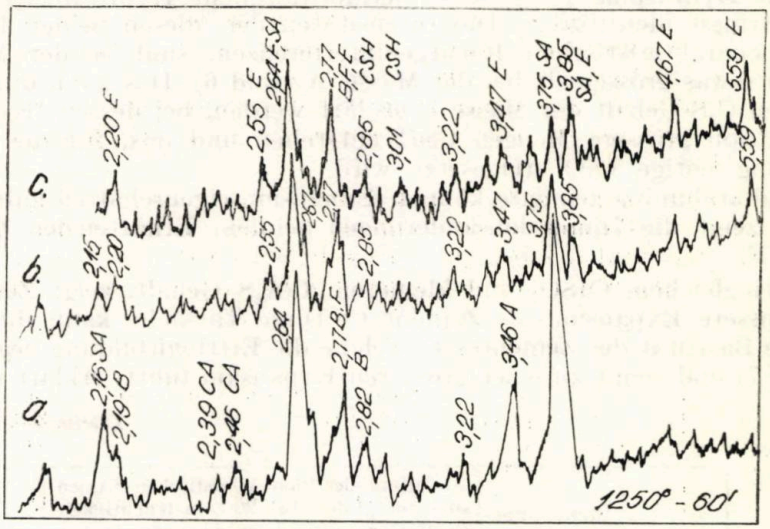


Bild 6 — Diffraktogramme des Zementes C (a) nach 7(b), bzw. 28(c) Tagen Hydratationsdauer:
A — $CaSO_4$; B — $2CaO \cdot SiO_2$; F — $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$; SA — $3(CaO \cdot Al_2O_3) \cdot CaSO_4$; E — $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$

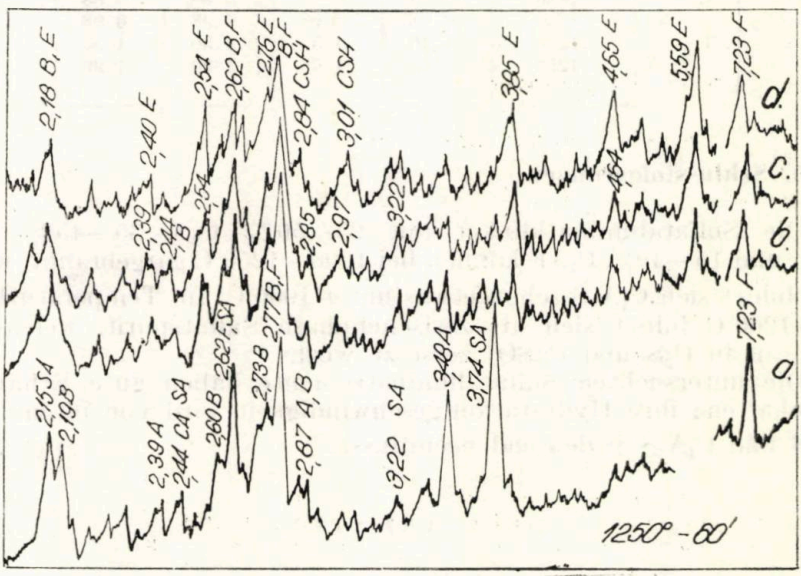


Bild 7 — Diffraktogramme des Zementes F(a) nach 1(b), 7(c) bzw. 28(d) Tagen Hydratationsdauer:
A — $CaSO_4$; B — $2CaO \cdot SiO_2$; F — $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$; SA — $3(CaO \cdot Al_2O_3) \cdot CaSO_4$; E — $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$

tend langsamere Hydratation des C_4AF und vor allem des $\beta-C_2S$ geht aus den Bildern 6 und 7 durch ein nur schwaches Abnehmen der Intensität ihrer Roentgeninterferenzen hervor.

Als Hydratphasen werden tobermoritähnliche Hydrosilikate (CSH) und Ettringit identifiziert. Die Intensitäten der, diesen beiden Hydratphasen charakteristischen Roentgeninterferenzen, sind bei der Masse F (Bild 7) etwas grösser als bei der Masse A (Bild 6). Das kann durch den grösseren C_2S-Gehalt der Masse F erklärt werden, bei dessen Hydrolyse-Hydratation grössere Mengen CSH entstehen und das, für die Ettringitbildung nötige CaO freigesetzt wird.

Sulfataluminatzemente können Expansionseigenschaften haben. Tabelle 2 zeigt die Dimensionsänderungen bei dem Erhärten der Zemente C und F.

Bei gleichem $CaSO_4$ und kleinerem $C_4A_3\bar{S}$ Gehalt, zeigt Zement F eine grössere Expansion als Zement C. Diese Tatsache kann durch die grössere Basizität des Zementes F, welche die Ettringitbildung begünstigt (s. Bild 7) und somit zu einer grösseren Expansion führt, erklärt werden.

Tabelle 2

Zement	Brenntemperatur (°C)	Änderung der charakteristischen Dimension $\Delta d(\%)$ der, bei 20°C in feuchtigkeitgesättigter Atmosphäre gelagerten Proben, nach:			
		1 Tag	3 Tagen	7 Tagen	28 Tagen
C	1200	0,88	0,88	0,88	0,88
	1250	0,98	0,98	0,98	0,98
F	1200	1,10	1,50	1,50	1,50
	1250	1,60	1,75	1,90	1,90

5. Schlussfolgerungen

Die Sulfataluminatklinker mit 25—50% C_2S, 35—45% Sulfatphasen und 15—40% C_4AF können bei 1200—1250°C gargebrannt werden. Dabei bildet sich $C_4A_3\bar{S}$ schon etwas unter 1000°C. Im Temperaturbereich 1000—1200°C bildet sich als Zwischenphase Sulfatspurit, welcher von 1200°C an in C_2S und $CaSO_4$ zersetzt wird.

Die untersuchten Sulfataluminatzemente haben gute Erhärtungseigenschaften; ihre Hydratationsgeschwindigkeit wird von ihrem Gehalt an C_2S und $C_4A_3\bar{S}$ bedeutend beeinflusst.

LITERATUR

1. *T. V. Kuznetzova u.a.*, Tsement No. 1, S. 12, 1978
2. *P. K. Mehta*, World Cement Technologie No. 5, S. 166, 1980
3. *T. V. Kuznetzova, Kravtschenko I. V.*, Tsement No. 9, S. 17, 1982
4. *T. V. Kuznetzova*, Tsement No. 5, S. 6, 1983

5. *I. Teoreanu, M. Muntean*, Rev. Roum. de Chimie *19*, (9), 1483, 1974
6. *H. Hiroshi, O. Takeshi, S. Güki*, Rev. 33rd Gen. Meet. Cem. Assoc. Jap. Techn. Sess. Tokyo 1979
7. *I. Teoreanu, M. Muntean*, Cem. Concr. Res. *13*, (5), 711, 1983.

Formarea și proprietățile de întărire ale unor cimenturi sulfataluminatice

Se cercetează procesele fizico-chimice care au loc la arderea unor clincher sulfataluminatice cu 25—50% 2CaO. SiO_2, 15—40% 4CaO. $Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$, 20—30% 3(CaO.Al_2O_3). $CaSO_4$ și 15% $CaSO_4$. Asemenea mase ajung după ardere la 1200—1250°C cu palier 30—60 minute la un conținut de CaO nelegat sub 1,5%. Formarea diferitelor minerale este influențată atît de temperatura, cît și de durata de ardere. În domeniul de temperatură 1000—1200°C apare ca fază intermediară spurit sulfatic, care ulterior se descompune.

Rezistențele mecanice ale cimenturilor obținute prin măcinarea clincherelor la aproximativ 3000 cm^2/g, depind în măsură importantă de compoziția lor. Evoluția proceselor de hidratare și natura fazelor hidratate este pusă în evidență prin date de apă legată chimic și analize roentgenografice.

C.Z. :546.77 :661.877 :669.28 :66.095.7.

COMBINAȚII COMPLEXE CONȚINÎND MOLIBDEN (V) ȘI STANIU (II), IAR CA LIGAND O-FENANTROLINA, RESPECTIV 2-2'BIPIRIDIL

AURELIA MEGHEA, MARIA BREZEANU, OLIMPIA ZDRAFCU-MICU *

S-au stabilit condițiile de obținere funcție de o serie de parametri (raport molar al componentelor, natura mediului de reacție și temperatură) a unor combinații complexe conținînd molibden (V) și staniu (II), iar ca ligand fenantrolina, respectiv dipiridil.

În scopul precizării stereochimiei acestor combinații, a stării de oxidare a celor două metale componente, a naturii speciilor (monomeră sau dimeră) combinațiile obținute au fost caracterizate prin : analiză chimică elementară, măsurători de conductivitate electrică moleculară, spectre de absorbție (electronică, ir, r.e.s.), spectre de raze X, analiză termică.

Literatura semnalează numeroase combinații complexe ale molibdenului (V) conținînd fenantrolină, respectiv bipiridil drept liganzi. Aceste combinații sînt fie săruri de tipul LH_2 $[MoOX_5]$ (1—4), fie compuși de tip neelectrolit de forma $MoOX_3L$ unde X = Cl, Br, L = phen, bpy (5—7). Prin hidroliză, respectiv solvoliză în diferiți solvenți organici se obțin combinații dinucleare de tipul $[Mo_2O_3X_4L_2]$ sau $[Mo_2O_4X_2L_2]$ (5—7).

Ulterior s-a extins gama combinațiilor de tipul $MoOX_3L$ pentru X = SCN^-, $SeCN^-$, NCO^- și L = phen, bpy (6—8).

Stabilitatea speciei MoO^{3+} în combinațiile pentru care X = Cl, Br a fost confirmată în reacțiile cu anionii fosfat (9), hipofosfat (10) și mai ales cu acidul oxalic în stare solidă (11, 12), cînd s-au obținut compuși mononucleari stabili.

Pe de altă parte se cunoaște că di respectiv tetraclorura de staniu formează cu aceste liganzi aducți foarte stabili (12, 13).

Plecînd de la aceste considerente ne-am propus un studiu asupra sistemului Mo(VI) : $SnCl_2$: L (L = phen, bpy) în care Sn(II) să funcționeze atît ca reducător cît și ca ligand, respectiv un studiu în scopul obținerii și caracterizării unor combinații care să reprezinte specii intermediare în procesul de reducere.

În urma studiului efectuat au fost obținute următoarele combinații :

$(phenH)_4[Mo_3O_3(SnCl_3)_2Cl_2]$

$(phenH)_2[Mo_2O_3\ (SnCl_3)_2Cl_4 \cdot phen]$

$(bpyH)_2\ [Mo_2O_3\ (SnCl_3)_2Cl_4 . bpy)]$

* Șef lucrări dr. ; Prof. dr. docent ; Asist. dr., catedra Chimie anorganică

$bpyH_2$ $[MoOCl_4$ $(SnCl_3)]$

$MoOCl_2$ $(SnCl_3)$ bpy *

$MoOCl_2$ $(SnCl_3)$ bpy **

$(bpyH)_2$ $[Mo_2O_4(Sn(OH)Cl)_2$ $Cl_4].2H_2O$

Combinațiile obținute au fost caracterizate prin analiză chimică elementară, spectroscopie de absorbție (electronică, ir, res), determinări de conductivitate electrică moleculară, determinări de difracție a razelor X, determinări magnetice și analiză termică.

Partea experimentală

Sinteza și analiza combinațiilor :

1. $(LH)_2$ $[Mo_2O_3$ $(SnCl_3)_2$ $Cl_4L]$ L = phen, phy

La soluția obținută prin dizolvarea a 0,5 g heptomolibdat de amoniu, $(NH_4)_6$ Mo_7O_{24}. $2H_2O$ în 10 ml apă : alcool (1 : 1) se adaugă 0,65 g $SnCl_2$. $2H_2O$ dizolvată în 5 ml HCl concentrat.

Soluția de culoare roșu-brun obținută în timp (circa 24 ore) se filtrează ; apoi se adaugă 1g fenantrolină respectiv 0,85 g bipiridil dizolvate în alcool etilic (raport molar Mo : L de 1 : 2).

Se separă combinații de culoare roșu-mov care se filtrează, se spală cu alcool și se usucă la vid pe KOH.

În aceleași condiții, dar la un raport molar Mo : phen de 1 : 4 se obține combinația $(phenH)_4$ $[Mo_2O_3(SnCl_3)_2Cl_6]$ de culoare galbenă.

$(phenH)_2[Mo_2O_3(SnCl_3)_2Cl_4phen]$ (roșu)

calculat	11.29	13.79	25.06	6.54
	Mo%	Sn%	Cl%	N%y
găsit	11.57	14.34	24.55	6.88

$(bpyH)_2$ $[Mo_2O_3(SnCl_3)_2Cl_4.bpy]$ (roșu)

calculat	14.76	18.22	27.25	6.44
	Mo%	Sn%	Cl%	N%y
găsit	19.71	17.02	26.39	6.62

$(phenH)_4$ $[Mo_2O_3(SnCl_3)_2$ $Cl_2]$ (galben)

calculat	13.43	16.62	24.85	5.88
	Mo%	Sn%	Cl%	N%
găsit	12.79	16.30	24.61	5.84

2. bpy H_2 $[MoOCl_4$ $(SnCl_3)]$ verde

* de culoare roșie
** de culoare verde

Dacă la soluția roșu-brun care conține Mo(V) și Sn(II) se adaugă 0,85 g bipiridil dizolvat în 10 ml HCl concentrat, se separă o combinație cristalină de culoare verde; se răcește cu gheață și se filtrează. Se spală cu puțin HCl concentrat, se usucă și se păstrează la vid pe KOH.

	Mo%	Sn%	Cl%	N%
calculat	15.04	18.63	3894	4.36
găsit	14.43	18.06	38.04	5.08

3. $MoOCl_2(SnCl_3)$ bpy (roșu)

O suspensie conținînd 0,5 g din combinația $bpyH_2[MoOCl_4(SnCl_3)]$ în 10 ml alcool etilic absolut se refluxează cîteva ore.

Se separă o combinație de culoare roșu-mov care se răcește cu gheață, se filtrează se spală cu alcool și se usucă la vid pe KOH.

	Mo%	Sn%	Cl%	N%
calculat	17.02	21.04	31.47	4.96
găsit	17.82	22.5	32.85	5.08

O combinație cu o compoziție similară se obține și prin încălzirea la 150°C a combinației $bpyH_2[MoOCl_4(SnCl_3)]$ conform reacției:

$$bpyH_2[MoOCl_4(SnCl_3)] \text{ (verde)} \xrightarrow[-2HCl]{150^\circ} (MoOCl_2(SnCl_3)bpy \text{ (roșu)}$$

4. $MoOCl_2(SnCl_3)$.bpy (verde)

Această combinație cu aceeași compoziție chimică cu cea menționată mai sus (punctul 3) s-a obținut prin refluxarea a 0,5 g din combinația $bpyH_2[MoOCl_4(SnCl_3)]$ în 20 ml, acetonitril, timp de cîteva ore. Se obține o combinație cristalină de culoare verde închis, care se răcește cu gheață, se filtrează și se usucă la vid pe KOH.

5. $(bpyH)_2[Mo_2O_4(SnCl(OH)_2Cl_4.]2H_2O$ (roșu-cărămiziu)

Prin hidroliză la cald a combinației $bpyH_2[MoOCl_4(SnCl_3)]$ (circa 0,5 g) se obține o combinație de culoare roșu-cărămiziu care se filtrează și se spală cu puțină apă; se usucă și se păstrează la vid pe KOH.

	Mo%	Sn%	Cl%	N%	HC_2O%
calculat	17.59	21.77	5.13		3.30
găsit	16.74	2.072	20.23	6.54	2.80

Rezultate și discuții

Conducînd sinteza în condiții diferite în ceea ce privește concentrația acidului clorhidric și natura solventului, s-au izolat o serie de combinații pentru fiecare ligand în parte.

Astfel, efectuînd sinteza în mediu de acid clorhidric de concentrație aproximativ 2M, la un raport molar Mo : Sn de 1 :1 și folosind o soluție de bipiridil în HCl concentrat s-a obținut combinația $bpyH_2[MoOCl_4$

$(SnCl_3)$], în timp ce pentru fenantrolină în aceleași condiții nu s-a obținut o combinație bine definită.

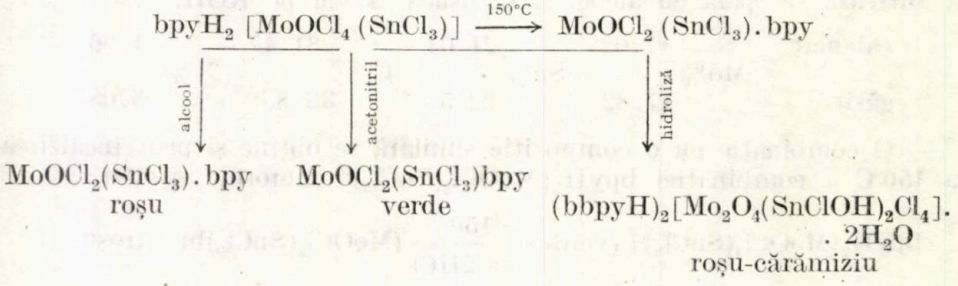
Dacă se folosește o soluție alcoolică a ligandului organic (phen, bpy) se obțin combinațiile :

(phen H)$_4$[$Mo_2O_3(SnCl_3)_2$ Cl_2]

(phen H)$_2$ [$MoO_{23}(SnCl_3)_2$ Cl_4. phen]

(bpyH)$_2$[$Mo_2O_3(SnCl_3)_2$ Cl_4.bpy]

Plecînd de la combinația bpyH$_2$ $MoOCl_4(SnCl_3)$ prin refluxare în solvenți organici, prin hidroliză sau prin încălzire se obțin produși diferiți după cum se indică în schema de mai jos :



Determinări de conductivitate electrică moleculară

Formularea atribuită combinațiilor complexe studiate, în sensul stabilirii tipului de electrolit, a fost confirmată de determinarea conductivităților electrice moleculare în dimetilformamidă (DMF).

Datele obținute sînt prezentate în tabelul 1. Atribuirile s-au efectuat pe baza datelor din literatură (14).

Tabelul 1

Conductivități electrice moleculare

Combinația complexă	Conductivitate moleculară ($\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$)	Tipul de electrolit	Culoarea
(phen H)$_4$ [$Mo_2O_3(SnCl_3)_2Cl_6$]	255	1 : 4	galben
(phen H)$_2$ [$Mo_2O_3(SnCl_3)Cl_4$ · phen]	127	1 : 2	roșu-mov
bpy H$_2$[$MoOCl_4(SnCl_3)$	78	1 : 1	verde
(bpyH)$_2$[$Mo_2O_3(SnCl_3)_2Cl_4$ · bpy]	120	1 : 2	roșu
$MoOCl_2(SnCl_3)$bpy	35	neelectrolit	roșu
$MoOCl_2(SnCl_3)$ · bpy	29	neelectrolit	roșu
$MoOCl_2(SnCl_3)$ · bpy	26	neelectrolit	verde
(bpyH)$_2$[$Mo_2O_4(SnCl(OH))_2Cl_4$]	85	1 : 2	roșu portocaliu

Spectre electronice

Spectrele electronice înregistrate pentru combinațiile studiate contribuie la elucidarea stereochimiei acestora.

Din examinarea diagramelor din figurile 1—3 în care sînt reprezentate spectrele electronice ale acestor combinații și a datelor din tabelul 2 se desprind următoarele:

— prezența unei benzi la circa 510 (19.600 cm^{-1}) atribuită tranziției $^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$. De remarcat că pentru combinația (phen H)$_4$[(Mo_2O_3)($SnCl_3$)$_2$$Cl_2$] această bandă se deplasează la 590 nm și dispare din spectrele combinațiilor bpyH_2[$MoOCl_4$($SnCl_3$)] și respectiv (bpyH)$_2$[Mo_2O_4($SnClOH$)$_2$. Cl_4].2H_2O.

Tabelul 2

Spectrele electronice ale combinațiilor obținute (maximele benzilor de absorbție în nm și cm^{-1}

Combinația	Maximul		Atribuiri
	(nm)	(cm^{-1})	
(phenH)$_2$[Mo_2O_3($SnCl_3$)$_2$$Cl_4$ phen]	270	37.000	$\pi - \pi^*$
(roșu-mov)	420	23.800	L → Mo(π — $d_{x^2y^2}$)
	510	19.600	$^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$
	720	14.000	$^2B_2 \rightarrow$ E(I)
(phenH) [Mo_2O_3($SnCl_3$)$_2$$Cl_6$]	260	38.000	$\pi \rightarrow \pi^*$
galben	320	21.200	$\pi - \pi^*$
	410	24.300	L → Mo
	490	20.300	$^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$
	730	13.700	$^2B_2 \rightarrow {}^2$E(I)
		35.000	
bpyH_2[$MoOCl$($SnCl_3$] verde	290	33.900	$^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$(I)
	360	27.700	$^2B_2 \rightarrow {}^2$E(II) BIS
	430	23.200	$^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$
	680	14.700	$^2B_2 \rightarrow {}^2$E(I)
$MoOCl_2$($SnCl_3$) · bpy	420	23.800	L → Mo
roșu	510	19.600	$^2B_2 \rightarrow 2B_1$
(obținut la 150°C)	680	14.700	$^2B_2 \rightarrow {}^2$E(I)
$MoOCl_2$($SnCl_3$) · bpy	420	23.800	L → Mo
(refluxare în alcool)	510	19.600	$^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$
	680	14.700	$^2B_2 \rightarrow {}^2$E(I)
(bpyH)$_2$[Mo_2O_3($SnCl_3$)$_2$$Cl_4$ · bpy]	425	23.500	L → Mo(π — $d_{x^2y^2}$
roșu	520	19.200	$^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$
	700	14.200	$^2B_2 \rightarrow {}^2$E(I)

* Spectrul electronic al acestei combinații a fost înregistrat în soluții de HCl 10 M, deoarece este instabilă la aer. Celelalte spectre s-au înregistrat în reflexie.

— cea de a doua bandă de tip d-d caracteristică Mo(V) atribuită tranziției $^2B_2 \rightarrow {}^2$E(I) este prezentă în spectrele în reflexie ale tuturor combinațiilor aproximativ în aceeași poziție și anume la circa 720—730 nm (13.700 cm^{-1}). Pentru combinația bpyH_2[$MoOCl_4$($SnCl_3$)] această bandă apare la circa 680 cm^{-1} (14.700 cm^{-1}).

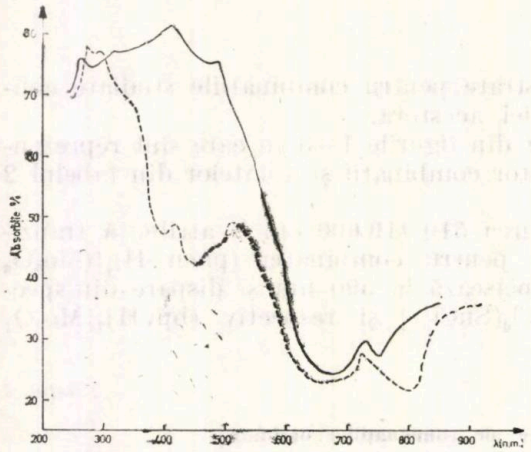


Fig.1. Spectrele electronice ale combinațiilor
— — — (phen H)$_2$ [$Mo_2O_3(SnCl_3)_2Cl_4$ · · phen] (roșu)
—— (phen H)$_4$ [$Mo_2O_3(SnCl_3)_2Cl_6$] (galben)

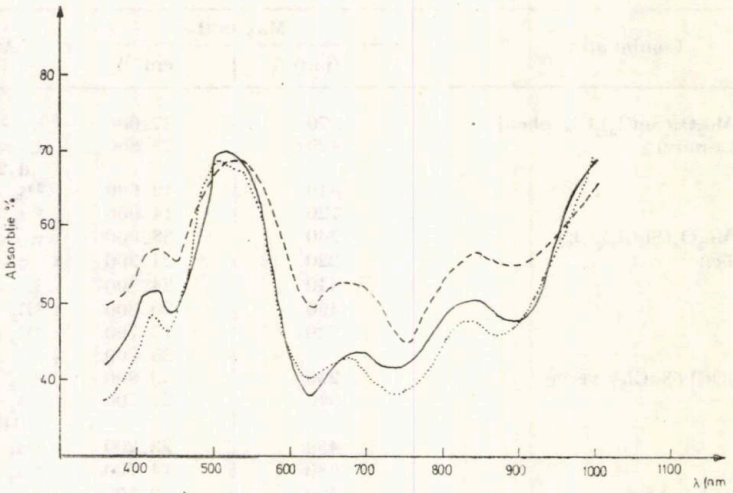


Fig. 2. Spectrele electronice ale combinațiilor.
——— (bpyH)$_2$[$Mo_2O_3(SnCl_3)_2$ Cl_4 · bpy]
— — — $MoOCl_2(SnCl_3)$ bpy (refluxare în alcool)
. . . $MoOCl_2(SnCl_3)$ bpy (obținut la 150°C)

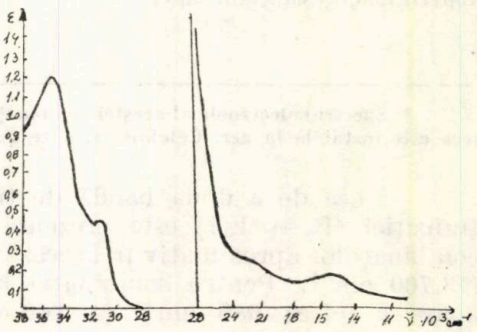


Fig. 3. Spectrul electronic al combinației bpyH_2[$MoOCl_4$ ($SnCl_3$)] în HCl 10 M

De asemenea în spectre apar benzi relativ intense de tip L → Mo cu transfer de sarcină la 420 nm cît și cele de tip $\pi-\pi^*$ intra ligand. (Fig. 1—3).

Interpretarea spectrelor s-a făcut pe baza diagramei OM a lui Gray și Hare pentru ionul $MoOCl_5^{2-}$ (15).

Pe baza datelor spectrale s-a putut stabili prezența în combinațiile obținute a Mo(V) într-o înconjurare octaedrică distorsionată.

Spectre de vibrație

Pentru a aduce date suplimentare referitoare la stereochimia combinațiilor studiate în special la stabilirea tipului oxospeciei Mo(V) și speciei Sn(II); stabilirea speciei ligandului organic, neutră sau ionică, LH^+, respectiv LH_2^{2+}, au fost înregistrate spectrele IR ale acestora în domeniul 200—400 cm^{-1}.

Tabelul 3

Frecvențele IR (cm^{-1}) caracteristice combinațiilor studiate și atribuirile probabile

$L \cdot H_2O$	LH^+	Combinația		Atribuiri
		I	II	
		275	275	
		303,328	303,328	νSn—Cl($SnCl_{3-}$)
412	432,467	418—432	418,432	νMo—N
	540	467,540	468,540	νMo—O Mo
603	608,623	608,623	623,650	
628		720	720	νC—H ale ciclului în afara planului
740	722			
—	825	820	820	νMo—O—Mo
842	855	848	846	
860	840	872—880	880	ν ciclului aromatic
		900, 960	900,910	νMo=O
1425	1418	1420	1415	
		1465	1467	ν interne ale ciclului aromatic
1500	1495	1495	1497	
1514	1540	1538	1538	
1582	1595	1595	1592	ν C—H
1612	1615—1630	1615	1612	
1630		1630	1630	

I $(phenH)_2[Mo_2O_3(SnCl_3)_2Cl_4 \cdot phen]$; $L \cdot H_2O—C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$
II $(phenH)_4[Mo_2O_3(SnCl_5)_2Cl_6]$; $LH^+—C_{12}H_8N_2H$

Din acest punct de vedere, cele mai indicate domenii spectrale sînt pe de o parte, acelea caracteristice legăturii molibden-oxigen, respectiv staniu—clor, iar pe de altă parte, acelea atribuite vibrațiilor caracteristice liganzilor organici.

Pentru o atribuire cît mai corectă a spectrelor IR ale combinațiilor studiate s-au înregistrat atît spectrele liganzilor liberi cît și cele ale clorhidraților repsectivi.

Din examinarea spectrelor IR și a datelor din tabelul 3 se desprind următoarele concluzii :

— benzile care apar la 302 și 328 cm^{-1} pentru combinațiile care conțin fenantrolină și la 300 și 335 cm^{-1} pentru cele care conțin bipiridilul pot fi atribuite vibrațiilor de valență simetrică și asimetrică ν_{Sn-Cl} ale grupării $SnCl_3^-$. Deplasarea acestor benzi spre frecvențe mai înalte comparativ cu cele caracteristice anionului $SnCl_3^-$ din combinația $(Et_4)SnCl_3$ (280, 240, 218 cm^{-1}) (16) arată că are loc o interacție $\sigma\ SnCl_3 \rightarrow$ $\rightarrow$ Mo. De remarcat că pentru combinația $(bpyH)_2\ [Mo_2O_4(SnCl(OH))_2Cl_4].2H_2O$ în spectrul IR dispare banda de la 300 cm^{-1}, ceea ce certifică formularea dată acestei combinații, respectiv prezența grupării Sn(OH)Cl.

În ceea ce privește comportarea spectrală a liganzilor organici fenantrolină și respectiv bipiridil, literatura de specialitate indică trei domenii principale de absorbție (17) și anume : 700—900 cm^{-1}, 1100—1250 cm^{-1} și 1400—1500 cm^{-1}.

În spectrele combinațiilor studiate în regiunea 700—900 cm^{-1} apar două benzi intense și scindate la 720 și 848 cm^{-1}, pentru cele care conțin fenantrolină, și la 728 cm^{-1} pentru cele care conțin bipiridil.

Multitudinea benzilor slabe care apar în regiunea 1100—1250 cm^{-1} pot fi atribuite vibrațiilor de deformare δ_{C-H} în plan ale ciclului aromatic.

Absorbția în cea de a treia regiune este caracteristică modurilor de vibrație interne ale ciclului aromatic.

Pentru combinațiile care conțin fenantrolina ca ligand în spectrele IR în această regiune apar benzi intense, ascuțite și scindate la 1423 și 1465, respectiv 1538 și 1595 cm^{-1}.

Această ultimă bandă se prezintă sub forma unui triplet cu două componente mai slabe la 1620 și 1650 cm^{-1}.

Spectrele IR ale combinațiilor care conțin bipiridilul, prezintă două benzi intense la 1440 și 1595 cm^{-1}.

Prezența unor benzi de absorbție în regiunea 3000—3200 cm^{-1} care pot fi atribuite vibrațiilor ν_{NH} ca și asemănarea (poziție și intensitate) a benzilor de absorbție din cele trei regiuni cu cele ale clorhidraților corespunzători, în care se consideră că cei doi liganzi se găsesc sub forma protonată LH^+ (L = phen, bpy), confirmă formularea dată acestora.

Din examinarea datelor din tabelele (3—4), corelate cu considerentele teoretice asupra caracteristicilor spectrale ale legăturii molibden— — oxigen se poate considera că benzile care apar la 820, 900 și 967— —985 cm^{-1} pot fi atribuite vibrațiilor de valență $\nu_{Mo=O}$ (18, 19).

Prezența legăturii molibden — oxigen în punte este dificil de pus în evidență în mod riguros pe baza datelor spectrale IR, datorită suprapunerii benzilor de absorbție caracteristice cu cele ale liganzilor organici.

Pentru a determina natura monomeră sau dimeră a speciilor de Mo(V) obținute, au fost determinate momentele magnetice la temperatura camerei pentru unele din combinațiile obținute.

Astfel pentru combinația bpy $H_2[(MoOCl_4(SnCl_3)]$ s-a găsit experimental un moment magnetic cu o valoare cuprinsă între 1.71—181 MB care confirmă natura monomeră a acestei combinații.

Pentru combinațiile de tipul $MoOCl_2(SnCl_3)$bpy s-a obținut o valoare ceva mai mică (circa 1.1—1.3 MB) pentru momentul magnetic, valoare

care în limitele erorilor experimentale, confirmă natura monomeră a acestora.

În cazul combinațiilor care conțin fenantrolină datele magnetice confirmă natura dimeră diamagnetică.

Datele magnetice completate cu cele spectrale RES aduc argumente suplimentare în vederea precizării stării de oixdare a molibdenului și a formulelor propuse.

Tabelul 4

Frecvențele IR (cm^{-1}) caracteristice combinațiilor studiate și atribuirile probabile

bpy	Combinația				Atribuiri
	I	II	III	IV	
	260	260	260	260	
	310 ,335	300 ,335	335	290 ,338	ν Sn—Cl
403	465 ,490	420 ,440	418	423 ,405	
		470 ,490	470 ,470		ν Mo—N
620	623	645	655—660	651	
760	760—780	775	778	772	ν C—H ale ciclului
895	870				în plan
	920	900	905	910 ,935	ν Mo=O
	985	967	955	970	
1420	1440	1440	1440	1440	
1460	1470	1470	1470	1470 , 1490	
1565	1520	1500	1518		ν interne ale ciclului
	1595	1595	1595	1598	aromatic
	3060				
	3140		3060		νNH
	3240				

bpy — 2-2′-bipiridil
I — $bpyH_2[MoOCl_4(SnCl_3)]$
II — $MoOCl_2(SnCl_3)$ bpy (refluxat)
III — $(bpyH)_2[Mo_2O_3(SnCl_3)_2Cl_4 \cdot bpy]$
IV $MoOCl_2(SnCl_3) \cdot$ bpy (la 150°C)

În acest sens au fsot înregistrate spectrele RES atît în pulbere cît și în soluție (DMF).

De remarcat că deși combinația $(phenH)_2[MoO_3(SnCl_3)_2Cl_4.phen]$ este formulată ca dimer, prezintă un semnal RES relativ intens și anizotrop atribuit cel mai probabil unor impurități monomere de Mo(V) H_2O se explică și paramagnetismul slab pe care îl prezintă această combinație ($\mu = 0.3MB$).

Pentru combinațiile monomere care conțin bipiridilul ca ligand se obțin semnale RES intense și izotrope ai căror parametri sînt prezentați în tabelul 5, respectiv figura 4.

Caracterul izotrop al semnalului RES este o indicație asupra unei înconjurări relativ simetrice a ionului central de către liganzi și este în concordanță cu geometria octaedrică atribuită pe baza spectrelor electronice.

Combinația $bpyH_2[(MoOCl_4(SnCl_3)]$ prezintă un semnal izotrop foarte intens atît în stare de pulbere (fig. 4.a) cît și în soluție de DMF (fig. 5.b.).

Linia centrală este atribuită izotopilor pari (nemagnetici ai Mo(V)), iar cele șase linii de structură hiperfină se datoresc interacției cu nucleele ^{95}Mo și ^{97}Mo, cu moment magnetic nuclear de spin $I = 5/2$.

Tabelul 5

Parametrii spectrali RES

Combinația	pulbere		soluție D.M.F.	
	g_{izo}	a_{izo}	g_{izo}	a_h
$bpyH_2[MoOCl_4(SnCl_3)]$	1.945	64.5	1.941	52.49
$MoOCl_2(SnCl_3)bpy$	1.948	61.4	—	—
$(bpyH)_2[Mo_2O_3(SnCl_3)_2Cl_4 \cdot bpy]$	1.948	58.8		—

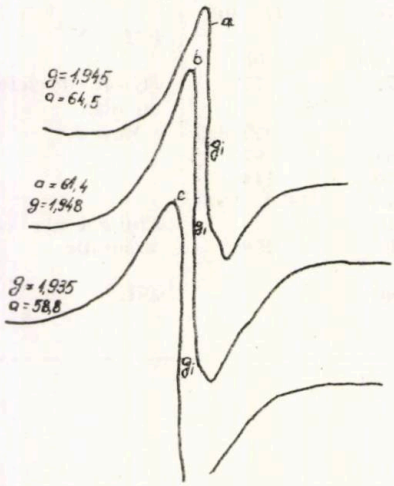


Fig. 4 — Spectrele RESale combinațiilor
a) $bpyH_2$ $[MoOCl_4(SnCl_3)]$ verde
b) $MoOCl_2(SnCl_3)$ bpy roșu
c) $(bpyH)_2$ $[Mo_2O_3(SnCl_3)_2Cl_4 \cdot bpy]$ roșu

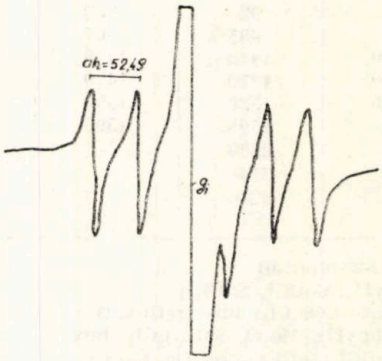


Fig. 5 — Spectrul RES al combinației $bpyH_2[MoOCl_4(SnCl_3)]$ în DMF.

Structura monomeră a acestei combinații este relevată și de valoarea momentului magnetic găsit experimental.

Valorile parametrilor spectrali RES (g_i și a_h) sînt asemănătoare cu cele ale ionului $MoOCl_5^{2-}$, ceea ce arată că anionul $SnCl_3^-$ se comportă ca un pseudohalogen, neafectînd geometria sferei de coordinare, de asemenea ionul $bpyH_2^{2+}$ din sfera de ionizare nu are o influență semnificativă asupra parametrilor RES.

În soluție de DMF, spectrul RES al combinației $bpyH_2[MoOCl_4(SnCl_3)]$ prezintă o structură hiperfină bine rezolvată cu un semnal deosebit de intens față de cele semnalate în literatură (fig. 5).

Modificațiile de culoare roșie de compoziție $MoOCl_2(SnCl_3)$ bpy prezintă semnale RES, asemănătoare, cu parametri spectrali similari (fig. 4.b).

Semnalul RES prezintă o ușoară anizotropie care poate fi interpretată prin modificarea simetriei ionului central.

Combinația $(bpyH)_2[Mo_2O_3(SnCl_3)_2Cl_4 . bpy]$ deși formulat ca un dimer prezintă un semnal anizotrop (fig. 4.c.) care poate fi interpretat ca datorîndu-se prezenței unor specii monomere drept impuritate.

Determinările de difracție a razelor X efectuate pe unele din combinațiile obținute au permis să se facă unele aprecieri din punctul de vedere al structurii cristaline, respectiv al diferențierii combinațiilor care prezintă aceeași formulare.

Astfel cele două modificații de culoare roșie de compoziție $MoOCl_2(SnCl_3)bpy$, obținute în *condiții diferite*, prezintă parametrii de rețea, d(Å) caracteristici, ceea ce indică faptul că aceste modificații reprezintă specii diferite, foarte probabil izomeri.

Studiul comportării termice ale acestor combinații s-a realizat prin înregistrarea derivatogramelor acestor combinații.

Examinarea termogramelor a scos în evidență complexitatea procesului de descompunere termică și multitudinea efectelor termice care însoțesc acest proces.

Din alura curbelor (TG, DTA) se poate aprecia calitativ mersul descompunerii termice în concordanță cu compoziția chimică a combinațiilor.

BIBLIOGRAFIE

1. *M. C. Holder*, J. Indian Chen. Soc. (1967) — 44—231
2. *P. C. H. Mitchell*, J. Inorg. Nucl. Chem. (1963) — 25—963
3. *H. K. Saha, M. C. Holder*, J. Inorg. Nucl. Chem. (1971) *33*, 705, 3719
4. *H. K. Saha, H. K. Barneju*, J. Inorg. Nucl. Chem. (1972) 34—697, 1821
5. *P. Spacu, M. Brezeanu, O. Constantinescu, J. Pescariu*, Acad. RSR. Inst. Fiz. Atomică (1966) 2—10
6. *P. C. H. Mitchell*, J. Chem. Soc. (A) 1969—146
7. *R. D. Swarnakar*, Indian J. Chem 1974 — 12—396
8. *Yu. G. Eremin, E. Kolpikova, T. V. Rodionova*, Zh. Neorg. Khim. (1975) 20—3287
9. *N. K. Saha, S. S. Mandal, T. K. Ray Chandhuri*, J. Inorg. Nucl. Chem. (1971) 87—84 s
10. *H. K. Saha, T. K. Ray Chandhuri*, J. Inorg. Nucl. Chem. Lett — (1987), 12—165
11. *H. K. Saha T. K. Ray Chandhuri*, J. Inorg. Nucl. Chem. (1979) 41—617, (4980) 42—1497
12. *D. L. Perry, R. A. Geanangel*, J. Inorg. Nucl. Chem. (1974) 36—205
13. *S. Trofimenko*, Chem. Rev. (1972) 72—497
14. *I. F. Jonug, R. D. Gillard, G. Wilkinson*, J. Chem. Soc. (N) (1964) 2176
15. *H. B. Gray, G. R. Hare*, Inorg. Chem. 1—363 (1962)
16. *R. J. H. Clark, L. Maresca, P. J. Smith*, J. Chem. Soc. (A) (1470) 2687
17. *C. G. Cannon, G. B. M. Sutherland*, Spectrochimie Acta 4—373 (1951)
18. *B. Jezowska-Trzebiatowska, M. F. Rudolf, Natkaniac, H. Sabat*, Inorg. Chem. (1974) 13—617
19. *F. A. Cotton, D. L. Hunter, L. Ricard, R. Weiss*, J. Coord. Chem. (1972) 259

Mo(V) and Sn(II) Coordination Compounds with O-phenantroline and 2,2′-dipiridyl as Ligands

The work had been established the synthesis conditions (molar ratio of components, reaction medium, temperature) of some Mo(V) and Sn(II) coordination compounds with o-phenantroline and respectively 2,2′-dipiridyl as ligands.

The stereochemistry of these compounds, the oxidation state of the two metals, and the nature (monomer and dimer) of the species, had been determinated by elemental chemical analysis, molar electrical conductivity, electronic, IR, r.e.s., X-ray spectra and thermal analysis.

C.Z.:669.886:691.615

RECUPERAREA CeO_2 DIN ȘLAMURILE REZULTATE ÎN PROCESUL DE LUSTRUIRE A STICLEI

LIGIA STOICA, CORNELIA BEJAN, RODICA CĂTUNEANU, NINA NISTOR, LUMINIȚA LUPAȘCU *

În lucrare se propune o metodă de recuperare a CeO_2 din șlamul rezultat în procesul de lustruire a sticlei plane. Calitatea CeO_2 recuperat se apreciază prin analiză termică și grad de alb.

Lărgirea continuă a bazei de materii prime, gospodărirea cu maximă eficiență și atragerea în circuitul economic a materialelor refolosibile, sînt probleme ce preocupă cercetarea științifică în etapa actuală.

Lucrarea se înscrie în problematica menționată și se referă la recuperarea CeO_2 din șlamurile rezultate în procesul de lustruire a sticlei destinată produselor tehnice.

Șlefuirea este o operație de prelucrare a sticlei, în scopul îndepărtării asperităților ce apar la presarea în matriță. Șlefuirea fină se realizează manual sau mecanic în prezența suspensiei de CeO_2 care se aplică pe suprafața sticlei și pe discul de pîslă al mașinii de polizat. Mașinile destinate acestei operații sînt prevăzute cu site pentru reținerea șlamului rezultat care conține pe lîngă CeO_2 (suspensie), pîslă și sticlă fin măcinată.

Refolosirea șlamului după o separare mecanică a pîslei și materialelor grosiere diminuează eficiența operației de polisare de aceea problema recuperării CeO_2 prin metode chimice se impune cu atît mai mult cu cît în prezent necesarul pe plan național se asigură din import.

În cadrul acestei lucrări s-a urmărit într-o primă etapă determinarea conținutului de CeO_2 în șlamurile recoltate de la unități consumatoare — din punctele de pe fluxul tehnologic unde acesta se acumulează — în vederea evaluării pierderilor în CeO_2.

Rezultatele care s-au obținut justifică cercetările întreprinse în a doua etapă, privind elaborarea unei tehnologii de recuperare a CeO_2.

Determinarea CeO_2 din șlam

Literatura de specialitate subliniază dificultățile separării, obținerii și determinării cantitative a lantanoidelor [1—4]. Prezența ceriului sub formă de CeO_2 în materialul inițial folosit la polisare cît și în produsul rezultat după această operație simplifică metodologia de lucru, sub aspect analitic.

* Conf. dr. ing.; Prof. dr. ing.; Șef lucrări dr. ing., catreda Chimie anorganică; Cercet.; Cercet., C.C.P.M.A.A.R.—M.I.U.

Se cunosc metode gravimetrice, volumetrice şi spectrofotometrice pentru determinarea ceriului :

— metodele gravimetrice menţionează folosirea ca agenţi de precipitare a unor reactivi ca : acid oxalic, oxină, acid cinamic, cupferonă [3, 4].

— metodele volumetrice menţionează posibilitatea determinării manganometrice a ionului oxalat rezultat la solubilizarea oxalatului de ceriu [3, 4], sau determinările complexonometrice în prezenţa unor indicatori : cromazurol, tiron, [1, 9].

— metodele spectrofotometrice menţionate în literatură se caracterizează printr-o selectivitate redusă [4, 12, 13].

Pentru determinarea conţinutului de CeO_2 din şlamuri s-a folosit metoda gravimetrică ce constă în solubilizarea probei prin dezagregare acidă cu H_2SO_4 conc. cînd se formează $Ce(SO_4)_2$, separarea elementelor interferente, apoi precipitarea ceriului ca oxalat $Ce_2(C_2O_4)_3$ urmată de calcinarea la CeO_2 şi apoi cîntărire. Purificarea CeO_2 se poate realiza prin reprecipitare ca oxalat, operaţie obligatorie în cazul prezenţei CeO_2 alături de oxizii altor lantanoide.

Rezultatele analizei chimice a probelor reprezentative recoltate de la două unităţi consumatoare, pe o perioadă calendaristică de 8 luni sînt menţionate în tabelul 1 şi indică prezenţa în şlam a unor conţinuturi ridicate în CeO_2 între 23,9 şi 83,8%

Tabelul 1

Conţinutul în CeO_2 al probelor de şlam

Nr. crt.	Locul de recoltare	Recoltare	CeO_2%
1.	Maşini de polizat	I	30,7
2.	Maşini de polizat	II	68,8
3.	Maşini de polizat	III	54,1
4.	Maşini de polizat	IV	36,8
5.	Maşini Galax—Lux	I	69,3
6.	Maşini Galax—Lux	II	25,2
7.	Maşini Autoflow	I	83,8
8.	Maşini Autoflow	II	28,4
9.	Maşini Autoflow	III	23,9
10.	Maşini de polizat manual I	I	79,1
11.	Maşini de polizat manual	II	41,2

Tabelul 2

Compoziţia granulometrică şi repartiţia CeO_2 pe clase granulometrice a probei 10 (tabel 1)

Clasa granulometrică (mm)	Cantităţi parţiale (refuzuri)		Refuzuri cumulate (%)	Treceri cumulate %	CeO_2%	
	(g)	(%)			calcinarea I	calcinarea II
1,25	58	29,0	29,0	71,0	66,2	63,5
0,5 —1,25	42	21,0	50,0	50,0	25,1	24,3
0,4 —0,5	11	5,5	55,5	45,5	60,5	58,5
0,089—0,4	35	17,5	73,0	27,0	4,4	2,5
0,089	54	27,0	100	0	73,4	73,0
Total:	200	100				

Analiza granulometrică a șlamului prin site cu dimensiunile ochiurilor cuprinse între 0,089 și 1,25 mm/mm, arată un conținut maxim de CeO_2 în ultima trecere, apropiat cu cel din proba brută și anume 73,4% față de 79,1% în proba 10, tabelul 2, fig. 1. Prin sitare înainte de recuperare se creează avantajul omogenizării probei, separării parțiale a impurităților însoțitoare și micșorării consumului de reactivi în operația de dezagregare.

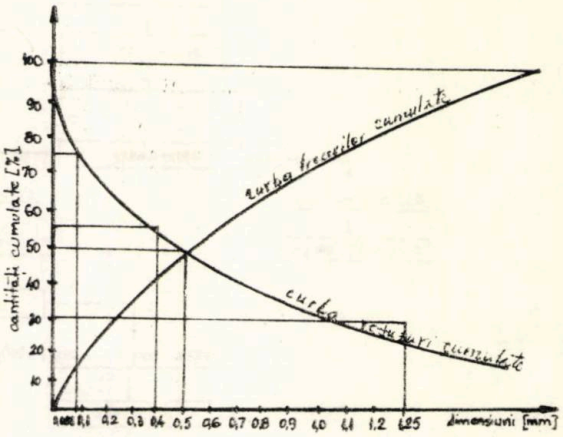


Fig. 1.

Recuperarea CeO_2 din șlam

În legătură cu extragerea lantanoidelor respectiv a ceriului din minereuri datele existente în literatură recomandă două metode cu aplicabilitate mai mare;

— metoda dezagregării acide (sau a sulfatizării) [5, 6]
— metoda dezagregării alcaline (sau a leșierii) [5, 6].

De asemenea este cunoscută și concentrarea prin flotație a minereurilor, șlamurilor sau aluviunilor cu dimensiuni sub 0,2 mm, la pH = 9, cu colectori de tipul acizilor grași, regulator Na_2CO_3 și depresant Na_2SiO_3.

Cercetările pe care le-am întreprins au urmărit separarea CeO_2 din șlamuri prin metoda dezagregării acide și alcaline în scopul alegerii unei variante cu randament maxim de recuperare.

Metoda dezagregării acide este prezentată schematic în fig. 2: proba de șlam se tratează cu H_2SO_4 conc. la 200°C, timp de 2—4 h, cu un consum de acid de 1,5 Kg/Kg șlam. Produsul sulfatizat se diluează cu apă astfel încît concentrația în ceriu să nu depășească 50—60 g/l.

În continuare soluția se tratează cu HCl conc.; se decantează pentru separarea rezidiului, apoi se tratează la cald cu NH_3 (25%) pentru precipitarea și separarea $(CeOH)_4$.

După solubilizarea hidroxidului de ceriu în HCl cald (50—60°C) se precipită oxalatul de ceriu $Ce_2(C_2O_4)$, folosind ca agent precipitant o soluție saturată de acid oxalic. Precipitatul de oxalat se filtrează, se usucă și se calcinează la t> 500°C.

Metoda dezagregării alcaline este prezentată schematic în fig. 3: proba se tratează cu soluție de NaOH 35% (exces 300—400%), la temperatura de 180°C, timp de 4 h. În urma reacției se formează $Ce(OH)_4$ insolubil care se separă prin filtrare. După solubilizarea $Ce(OH)_4$ în aceleași

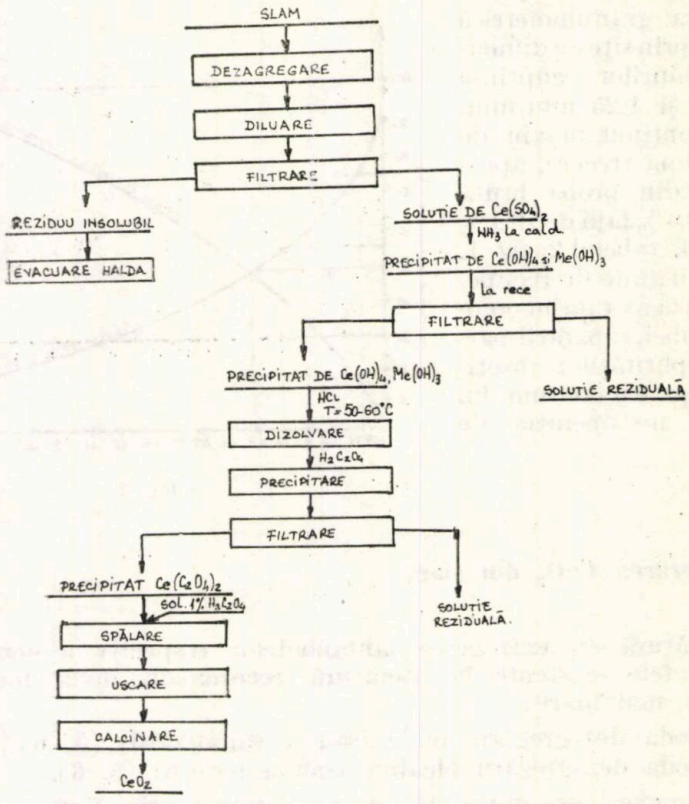

SLAM
DEZAGREGARE
DILUARE
FILTRARE
REZIDUU INSOLUBIL
EVACUARE HALDA
SOLUTIE DE $Ce(SO_4)_2$
NH_3 la cald.
PRECIPITAT DE $Ce(OH)_4$ si $Me(OH)_3$
la rece
FILTRARE
PRECIPITAT DE $Ce(OH)_4$, $Me(OH)_3$
SOLUTIE REZIDUALĂ
HCl
T= 50-60°C
DIZOLVARE
$H_2C_2O_4$
PRECIPITARE
FILTRARE
PRECIPITAT $Ce(C_2O_4)_2$
sol. 1% $H_2C_2O_4$
SOLUTIE REZIDUALĂ
SPĂLARE
USCARE
CALCINARE
CeO_2

Fig. 2.

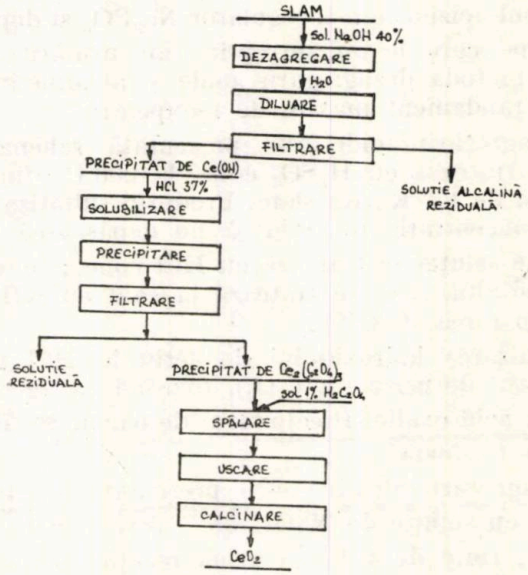

SLAM
sol. NaOH 40%
DEZAGREGARE
H_2O
DILUARE
FILTRARE
PRECIPITAT DE Ce(OH)
SOLUTIE ALCALINĂ REZIDUALĂ
HCl 37%
SOLUBILIZARE
PRECIPITARE
FILTRARE
SOLUTIE REZIDUALĂ
PRECIPITAT DE $Ce_2(C_2O_4)_3$
sol. 1% $H_2C_2O_4$
SPĂLARE
USCARE
CALCINARE
CeO_2

Fig. 3.

condiţii ca la metoda precedentă se reprecipită ceriul ca oxalat folosind o soluţie saturată de acid oxalic şi asigurînd un timp de maturare de 3 h. Precipitatul se filtrează, se usucă şi se calcinează la $t \geqslant 500°C$.

Rezultatele care s-au obţinut prin aplicarea celor două variante sînt prezentate în tabelele 3 şi 4 şi indică randamentul de recuperare de 50—70% în cazul dezagregării acide şi 25—57% în cazul dezagregării alcaline.

Calitatea CeO_2 recuperat, din punct de vedere al purităţii şi granulaţiei este corespunzătoare în ambele metode. Gradul de culoare al CeO_2 este similar cu al produsului de import numai la produsul recuperat prin varianta alcalină, cel rezultat prin dezagregare acidă este colorat în galben, probabil datorită existenţei în produsul final a unui amestec de Ce_2O_3 şi CeO_2.

Tabelul

Recuperarea CeO_2 prin metoda acidă

Nr. crt.	Caracteristicile probei	%CeO_2 în probă	%CeO_2 recuperat	% recuperat
1.	Maşini de polizat (II)	68,8	34,7	50,4
2.	Maşini de polizat (II) trecere sita 0,089 m	47,1	34,4	73,0
3.	Maşini de polizat (III)	54,1	35,9	66,3
4.	Maşini Galax Lux (I)	69,3	41,3	59,6
5.	Maşini Galax Lux (II)	25,2	12,9	51,2
6.	Maşini Autoflow (I)	83,8	58,2	69,5
7.	Maşini Autoflow (III)	23,9	11,6	48,7
8.	Maşini polizat manual (I)	79,1	52,9	66,8
9.	Maşini polizat manual (II)	41,2	21,7	52,7
10.	Maşini polizat (I) trecere sita 0,089	73,4	51,5	70,4

Tabelul 4

Recuperarea CeO_2 prin metoda alcalină

Nr. crt.	Caracteristicile probei	%CeO_2 în probă	%CeO_2 recuperat	% recuperat
1.	Maşini de polizat (II)	68,8	33,7	48,9
2.	Maşini de polizat (III)	54,1	28,2	52,1
3.	Maşini automate Galax Lux (I)	69,3	22,3	32,1
4.	Maşini automate Galax Lux (II)	25,2	6,8	26,9
5.	Maşini autoflow (I)	83,8	44,5	56,2
6.	Maşini autoflow (III)	23,9	7,1	29,7
7.	Maşini polizat manual (I)	79,1	44,5	56,2
8.	Maşini polizat manual (I) trecere sita 0,089 m	73,4	41,9	57,0
9.	Maşini polizat manual (II)	41,2	12,4	30,1

Ameliorarea gradului de alb s-a realizat prin adaos de H_3BO_3 în proporţie de 0,7 g H_3BO_3 (sub formă de soluţie 20 g/l) pentru 100 g oxalat de ceriu după care proba s-a calcinat la 900°C.

Informaţii suplimentare privind calitatea oxalatului de ceriu s-au obţinut din interpretarea rezultatelor analizei termice efectuate pentru oxalat de ceriu recuperat din proba nr. 3 şi oxalat de ceriu p.a. la un derivatograf R.P.U., pe suport de Al_2O_3 în domeniul de temperatură 20—900°C (fig. 4).

Compararea celor două derivatograme indică alura asemănătoare, punctele de modificare de fază şi de transformare sînt la valori foarte apropiate, iar curba TG indică menţinerea la masă constantă după temperatura de 500°C în ambele cazuri.

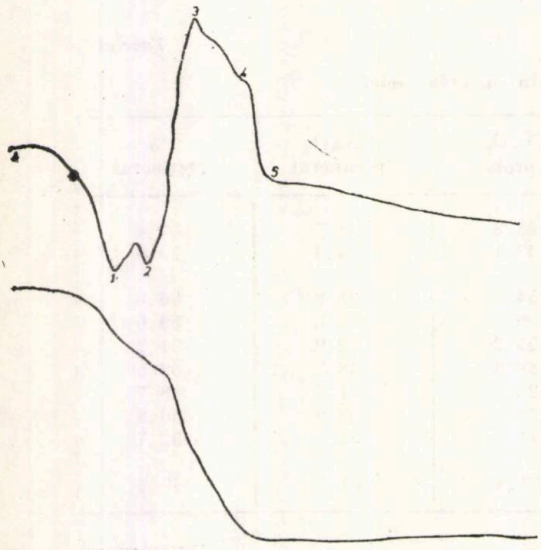


FIG 4a. Derivatograma oxalatului de ceriu p.a.
1 190°C 3 350°C 5 DTA - const.
2 250°C 4 450°C
TG rămîne constant după 500°C.

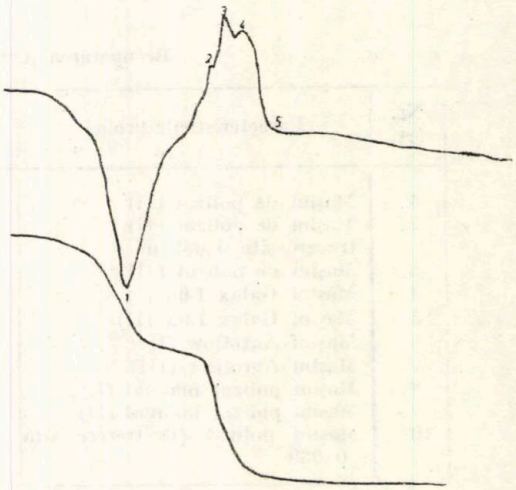


FIG 4b. Derivatograma oxalatului de ceriu recuperat
1 190°C 3 370°C 5 DTA - const.
2 340°C 4 400°C
TG rămîne constant după 500°C.

Fig. 4.

În baza rezultatelor obţinute prin cele două variante menţionate, corelate cu calitatea CeO_2 recuperat, s-a propus o schemă tehnologică de recuperare prin dezagregare acidă (fig. 5). Nu s-a adoptat procedeul alcalin datorită randamentului de recuperare mai redus. Consumul de reactivi raportat la Kg de şlam care pare să afecteze preţul de cost al CeO_2 recuperat, scade considerabil dacă ţinem seama de posibilitatea recirculării soluţiilor în diferitele etape ale procesului cu corectarea corespunzătoare a cocentraţiei.

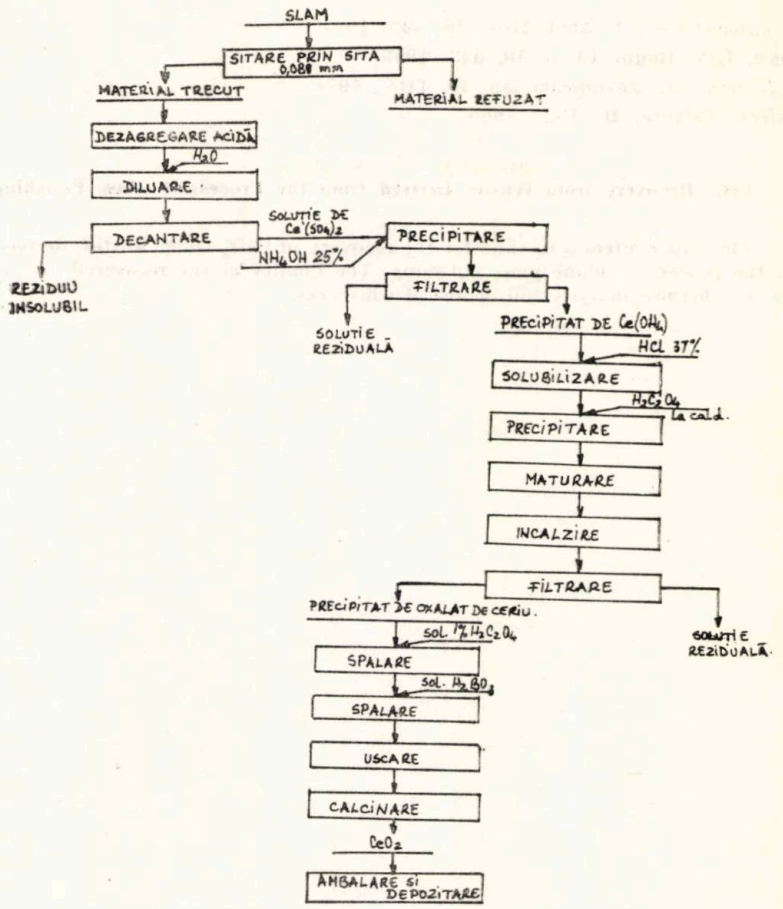


Fig. 5.

BIBLIOGRAFIE

1. *G. Charlot*, Chimie analytique cantitative, Ed. Masson 1974
2. *P. Pascal*, Nouveau traité de Chimie minerale, tom. VII.
3. *A. Demetrescu ş.a.*, Analiza tehnică a minereurilor, Ed. Tehnică 1969, p. 493—504.
4. *G. Popa*, ş.a. — Analiza chimică cantitativă cu reactivi organici, Ed. Tehnică 1969.
5. *P. Moldovan ş.a.*, Tehnologii metalurgice, E.D.P. 1981.
6. *P. Marcu*, Chimia metalelor, Ed. Did şi Ped. 1979
7. *I. P. Kisleakov*, Metalurgia metalelor rare, Ed. Tehnică 1959 19 p. 148—172
8. *L. Hafner*, Brevet 7622657/1976
   Brevet 7622052/1976
9. *G. Schwartzenbach*, Complexonometric titration, NewYork, Interscience, 1957.
10. *S. Poddar ş.a.*, Indian J. Chem. 3, 135, 1965
11. *M. Iordanov*, Talanta 13, 347, 1965
12. *T. E. Cullen*, Anal Chem. 36, 221, 1964
13. *J. Young*, Anal Chem. 32, 928, 1960

14. *K. Zerkasovici ş.a.*, J. Anal. Him. 19, 843, 1964
15. *P. Spacu*, Rev. Roum. Chim. 10, 643, 1965
16. *L. Harlamova ş.a.*, Zavodscaia lab. 40, 1169, 1974
17. *N. Polleck*, Talanta, 16, 1323, 1969.

CeO_2 Recovery from Wastes Derived from the Process of Glass Polishing

The paper offers a method for the recovery of CeO_2 from wastes derived from the process of plane glass polishing. The quality of the recovered CeO_2 is given by thermic analysis and degree of whiteness.

NOI COMPUȘI COORDINATIVI AI Cu(II) CU ARIL – DERIVAȚI DE BIGUANIDĂ

IOANA JITARU, MAGDALENA DINCULESCU, MARIANA BICHER *

Se prezintă rezultatele cu privire la noi combinații complexe ale Cu(II) cu unii aril – derivați de biguanidă.

S-au stabilit metodele de sinteză pentru compușii de tipul . $[Cu(RBig)_2X_2]$ și $[Cu(RBig)X_2]$, unde R=Ph, Tolil.

În vederea caracterizării acestor combinații s-au efectuat determinări de conductivitate electrică molară, spectre de reflexie și spectre i.r.

În lucrarea de față se prezintă rezultatele cu privire la formarea de combinații complexe ale Cu(II) cu fenilbiguanidă și tolilbiguanidă, compuși de tipul : $[Cu(RBig)_2X_2]$ și $[Cu(RBig)X_2]$, unde R = Ph, Tolil iar $X = Cl^-$, Br^-, NO_3^- OH^-.

În vederea stabilirii constituției acestor compuși, a stării de valență a cuprului și a modului de coordinare a liganzilor derivați de biguanidă, am folsit datele chimice, determinări de conductivitate electrică molară, spectre electronice în reflexie și spectre i.r.

În lucrări anterioare [1—8] am urmărit obținerea de combinații complexe ale cuprului (II) de același tip, folosind alți derivați de biguanidă, întreprinzînd diferite studii pentru caracterizarea acestora.

Rezultate și discuții

Datele experimentale arată că ionul de cupru (II) și derivații de biguanidă RBig (R = Ph sau Tolil), formează două tipuri de compuși :

$[Cu(R\ Big)_2X_2]$ (X = Cl, Br, NO_3, OH)

și $[Cu(R\ Big)\ X_2)]$ (X = Cl, Br)

Prin tratarea unei sări de cupru (II), CuX_2 (X = Cl, Br, NO_3) cu deriavți de biguanidă, Ph Big sau Tolil-Big, în raport molar 1 : 2, în mediu apos sau etanolic, la pH cuprins între 6,5—9, se formează produși cristalini, de culoare roz-violaceu, greu solubili în apă, parțial solubili în etanol, ușor solubili în D.M.F. și D.M.S.O.

Pe baza datelor analitice (Tabel 1) propunem pentru acești compuși formularea $[Cu(R\ Big)_2X_2]$ (R = Rh, Tolil) (X = Cl, Br, NO_3 OH).

* Șef lucrări dr.; Șef. lucrări dr.; Șef lucrări dr., catedra Chimie anorganică

Tabelul 1

Cu%	Ni%	C%	X%	Conductivitate $ohm^{-1} cm^2 mol^{-1}$
Găsit (calculat)				
14,12 (14,07)	31,08 (30,97)	42,37 (42,52)		29,61
13,09 (13,00)	28,71 (28,66)	39,16 (39,31)	14,38 (14,51)	35,14
10,92 (11,00)	(24,09 (24,25)	33,19 (33,26)	27,79 (27,68)	39,20
11,68 (11,73)	30,90 (31,02)	35,40 (35,45)		52
20,27 (20,40)	22,58 (22,47)	30,89 (30,82)	22,57 (22,76)	47,65
15,80 (15,87)	17,52 (17,48)	23,84 (23,98)	39,80 (39,92)	28,74
12,21 (12,30)	27,35 (27,11)	41,71 (41,82)	13,61 (13,73)	46,90
10,31 (10,50)	23,50 (23,13)	35,55 (25,68)	26,23 (26,40)	37,82
19,15 (19,52)	21,22 (21,15)	33,02 (33,18)	21,62 (21,78)	44,75
15,20 (15,34)	17,00 (16,89)	26,14 (26,66)	38,43 (38,57)	32,24

Conductivităţile electrice molare efectuate în soluţii de D.M.F. la 25°C, au valori cuprinse între 28—52 $ohm^{-1}cm^2mol^{-1}$, corespunzînd unor compuşi de tip neelectrolit (Tabel 1).

Spectrele electronice (Fig. 1) confirmă de asemenea starea de valenţă (II) a cuprului şi dau indicaţii asupra configuraţiei acestor compuşi.

În domeniul u.v. al spectrului (Fig. 1) s-a pus în evidenţă o bandă situată la aproximativ 260 nm (38000 cm^{-1}) caracteristică ligandului derivat de biguanidă, bandă care nu este prea mult afectată de fenomenul de coordinare. Cea de a doua bandă de absorbţie, caracteristică ligandului liber de la 230 nm (43500 cm^{-1}) lipseşte, fiind probabil deplasată în u.v. îndepărtat, în urma coordinării.

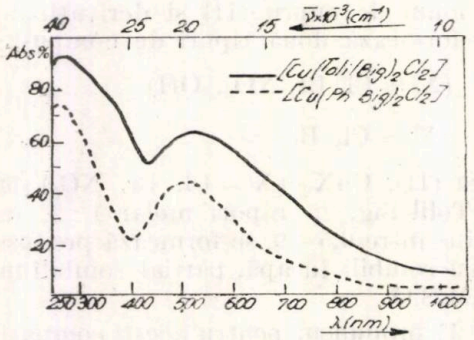


Fig. 1 — Spectrele electronice ale combinaţiilor :
a. $[Cu(PhBig)_2Cl_2]$ (—)
b. $[Cu(TolilBig)_2Cl_2]$ (— — —)

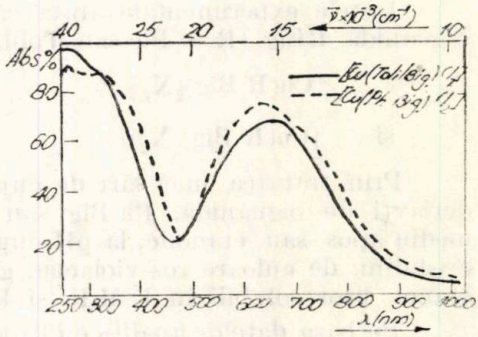


Fig. 2 — Spectrele electronice ale combinaţiilor :
a. $[Cu(PhBig)Cl_2]$ (—)
b. $[Cu(TolilBig)Cl_2]$ (— — —)

În domeniul vizibil aceste combinații prezintă o singură bandă largă, la aproximativ 525 nm(19.000 cm^{-1}), care se datorește unei tranziții d—d, între nivelele $^2B_{2g} \leftarrow {}^2B_{1g}$ corespunzînd energiei de tranziție ΔE_{xy}.

Pe baza proprietăților acestor compuși și a datelor spectrale presupunem că ionul de cupru se află într-un cîmp de simetrie tetragonală D_4h, provenind dintr-un octaedru distorsionat asemănător compușilor de cupru (II) cu dietilenetriamina [9].

Datele experimentale dovedesc că prin tratarea unei sări de cupru (II), CuX_2 (X = Cl, Br) cu derivați de biguanidă (fenil-biguanidă sau tolilbiguanidă) sub formă de clorhidrați, în raport molar 1 : 1, în soluție, de etanol, la pH = 5, 4, se formează produși cristalini de culoare albastră, instabili în mediu apos, parțial solubili în alcool, conducînd la soluții foarte stabile în D.M.F. și D.M.S.O.

Pe baza datelor analitice (Tabel 1) propunem următoarea formulare [Cu(R Big) X_2] (unde R = Ph, Tolil iar X = Cl, Br), formulare ce corespunde de altfel caracterului de neelectrolit al acestor compuși (λ_m = = 28—47 ohm^{-1} cm^2mol^{-1}), (Tabel 2).

Spectrele electronice ale compușilor de tipul [Cu(R Big)X_2] (Fig. 2), prezintă în domeniul vizibil două benzi situate la aproximativ 350 nm (28000 cm^{-1}) și la 630 nm (15.000 cm^{-1}). Prima bandă se datorește unei tranziții între nivelele $^2E_g \leftarrow {}^2B_{1g}$ (ΔE_{xz}), iar cea de a doua bandă este datorită unei tranziții între nivelele $^2B_{2g} \leftarrow B_{1g}$ (ΔE_{xy}).

Spectrele acestor combinații prezintă de asemenea o bandă de absorbție proprie ligandului derivat de biguanidă, la cca 260 nm (38000 cm^{-1}). Simetria acestor compuși monobiguanidinici este cel mai probabil tetraedru distorsionat, simetrie prevăzută și pentru alte combinații complexe tetracoordinate ale Cu(II), [10]. Au fost înregistrate spectrele i.r. atît pentru combinațiile Cu(II) cu PhBig și respectiv cu Tolil Big cît și pentru liganzii liberi.

Pentru toate combinațiile discutate se constată prezența unor benzi de vibrație specifice liganzilor derivați de biguanidă. Astfel benzile de vibrație ν_{CN}, ν_{NCN}, ν_{NH_2}, apar în regiunea 1540, 1500 și 1600—1630 cm^{-1}, ușor deplasate datorită fenomenului de coordinare.

Tabelul 2

Nr. crt.	Compusul	Formula	Culoarea
1.	[(Cu Ph Big)$_2$(OH)$_2$]	Cu $C_{16}N_{10}H_{24}O_2$	roz-violet
2.	[(Cu Ph Big)$_2$ Cl_2]	Cu $C_{16}N_{10}H_{22}Cl_2$	roz-violet
3.	[Cu(Ph Big)$_2$$Br_2$]	Cu $C_{16}N_{10}H_{22}Br_2$	roz
4.	[(Cu Ph Big)$_2$$(NO_3)_2$]	Cu $C_{16}N_{12}H_{22}O_6$	roz
5.	[Cu(Ph Big) Cl_2]	Cu C_8 N_5 $H_{11}Cl_2$	albastru
6.	[Cu(Ph Big) Br_2]	Cu $C_8N_5H_{11}Br_2$	albastru
7.	[Cu(Tolil Big)$_2$$Cl_2$]	Cu $C_{18}N_{10}H_{26}Cl_2$	roz-violet
8.	[Cu(Tolil Big)$_2$$Br_2$]	Cu $C_{18}N_{10}H_{26}Br_2$	roz
9.	[Cu(Tolil Big) Cl_2]	Cu $C_9N_9H_{13}Cl_2$	albastru
10.	[Cu(Tolil Big) Br_2]	Cu $C_9N_5H_{13}Br_2$	albastru

Partea experimentală

1. *Prepararea compușilor de tipul* $[Cu(R\ Big)_2 X_2]$,

unde R = Ph, Tolil, iar X = Cl, Br, NO_3, OH.

Prin tratarea unei soluții concentrate (în apă sau etanol) de sare de Cu(II) cu PhBig sau Tolil Big în raport molar 29 de 1 : 2, la pH 6,5—9 (pH-ul se ajustează cu o soluție apoasă respectiv etanolică de KOH) apar prin răcire la gheață, cristale roz, care se filtrează, se spală cu apă, apoi cu puțin etanol și se usucă la vid.

2. *Prepararea compușilor de tipul* $[Cu(R\ Big)X_2]$

unde R =Ph, Tolil, iar X = Cl, Br.

Soluții alcoolice concentrate de sare de Cu(II) și PhBig sau Tolil Big sub formă de clorhidrați, în raport molar 1 : 1, la pH = 4,5 formează prin agitare, în timp și la rece cristale albastre, care se filtrează, se spală cu alcool și se usucă la vid.

— Spectrele electronice în reflexie au fost efectuate la temperatura camerei folosind un spectrofotometru VSU_1 — Zeiss—Jena (260—1100 nm) iar ca material de referință MgO.

— Spectrele I.R. s-au înregistrat la un spectrofotometru UR-20 Zeiss-Jena.

— Determinările de conductivitate electrică molară s-au efectuat la un conductometru Radelkis, tip OK 102/1, cu un domeniu de măsurare de 0,1 μs. S-au folosit soluții 10^{-3}M în dimetilformamidă la temperatura de 25°C.

—Ph Big s-a obținut în laborator după indicațiile din literatură din clorhidrat de anilină și diciandiamidă.

BIBLIOGRAFIE

1. *C. Gheorghiu, V. Naum*, Analele Univ. București Chimie 15(1), 55 (1966)
2. *C. Gheorghiu, El. Cristurean*, Analele Univ. București, Chimie 15 (2), 61 (1966).
3. *C. Gheorghiu, L. Antonescu*, Analele Univ. București, Chimie 15 (2), 151 (1966)
4. *P. Spacu, C. Gheorghiu, L. Antonescu*, Rev. Roum. Chim. 12, 21 (1967)
5. *P. Spacu, C. Gheorghiu, O. Constantinescu, I. Pașcaru*, Z. phys. Chem. (Leipzig), 65 (248) (1969)
6. *P. Spacu, C. Gheorghiu, O. Constantinescu, I. Pascaru*, Rev. Roum. Chim. 16, 667 (1971).
7. *P. Spacu, C. Gheorghiu, M. Constantinescu, I. Pascaru, O. Constantinescu*, Z. Anorg. Chem. 384, 184 (1971).
8. *C. Gheorghiu, M. Bicher*, Analele Univ. București, Chimie 22 (1), 129 (1973)
9. *M. J. Bew, B. J. Hathaway, R. J. Fereday*, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 12, 1229 (1972)
10. *R. S. Hollebone, R. S. Nyholm*, J. Chem. Soc. (A), 332 (1971)

New Copper (II) Coordination Compounds with Aril — Derivates of Biguanides

The results about the new Cu(II) coordination compounds with some aril—derivates of biguanide are presented.

The synthesis of the compounds : $[Cu(RBig)_2X_2]$ and $[Cu(RBig)X_2]$ (where R=Ph, Tolil) are established.

With the purpose to the characterization of these compounds, molar electrical conductivity determinations, electronic and infrared spectra were performed.

C.Z.: 66.094.382:678.742.2
547.553.2
547.564.5

STUDIUL UNOR ADITIVI DE ANTIOXIDARE UTILIZATI IN RETICULAREA POLIETILENEI CU RADIATII IONIZANTE

I. MIHALCEA, S. JIPA, V. CONTINEANU *

S-a studiat efectul de protecție al unor antioxidanți de tip aminic și fenolic la oxidarea radio și termoindusă a polietilenei de joasă densitate iradiată atît cu radiații γ cît și cu electroni accelerați. Îmbătrînirea probelor iradiate s-a făcut la 135°C timp de 168 ore și la 150°C timp de 240 ore. Evaluarea eficacității antioxidanților studiați s-a făcut prin mai multe tehnici: spectroscopie I.R., analiză termodiferențială, probe mecanice și din fracțiile de gel.

Introducere

Este cunoscut că polietilena își îmbunătățește proprietățile mecanice, termice și chimice prin procesul reticulării radiochimice, fapt ce a condus la elaborarea unor tehnologii specifice de obținere a unor produse cum sînt: conductori și cabluri cu izolații din polietilenă reticulată [1—3], materiale cu efect de memorie (termocontractabile) [4—6], conducte pentru transportul fluidelor fierbinți și/sau agresive [7, 8] etc.

Asemenea majorității compușilor macromoleculari, polietilena este însă susceptibilă la oxidare, fenomen complex, inițiat de o serie de factori dintre care radiațiile ionizante, ultraviolete și temperatura joacă un rol primordial. Deși mecanismul radio, foto- și termooxidării polietilenei diferă considerabil, cîteva elemente ale procesului de degradare sînt totuși comune și anume formarea radicalilor peroxidici, hidroperoxidici și în final a grupărilor carbonil.

Procesul degradării oxidative poate fi însă frînat sau chiar întrerupt prin introducerea în polimer a unor aditivi de antioxidare capabili să intervină în reacțiile cheie ale acestui proces [9].

În prezenta lucrare se studiază acțiunea antioxidantă a unor substanțe aminice sau fenolice în vederea obținerii unei polietilene cu o stabilitate mai mare la oxidarea radio și termo-indusă, pentru aplicații industriale la anduranțe mari.

* Șef lucrări dr., catedra Chimie fizică; Cercet. pr. dr., I.C.P.E.; Cercet. pr., I.C.H. București

Tehnica experimentală

S-au luat în studiu compounduri de polietilenă cu următoarele substanțe cu acțiune antioxidantă **.

(1) Fără aditiv
(2) 2, 2, 4-trimetil-1,2-dihidrochinolină (FLECTOL H);
(3) fenil-β-naftilamină;
(4) octodecil-3-(3′, 5′-diterț-butil-4′-hidroxifenil) propionat (IRGANOX—1076);
(5) p-fenilen diamină;
(6) N-izopropil-N′-fenil-p-fenilen diamină;
(7) β-naftil amină;
(8) difenil amină;

S-a utilizat o polietilenă de densitate joasă (0,922 gr/cm³) Union Carbide cu un indice de curgere de 0,25 gr/10 min. Introducerea antioxidanților s-a realizat prin procedeul vălțuirii (115°C, 10 min) probele obținîndu-se apoi sub formă de plăci (300 × 300 × 1,2 mm) și folii (≠ 0,35 mm) prin presare (120°C, 300 Kgf/cm²). Concentrația antioxidanților a fost de 0,5% în greutate.

Pentru a evidenția eficacitatea aditivilor s-au efectuat teste de radio- și termooxidare. Radiooxidarea probelor s-a efectuat atît prin iradiere la doze debit mici ($7{,}1\ 10^{-2}$ MRad/h) folosind o sursă de radiații gama ^{137}Cs, cît și la doze debit mari ($2 \cdot 10^{2}$ MRad/h) folosind un accelerator van der Graaf ca sursă de electroni accelerați. Termooxidarea probelor iradiate sau neiradiate s-a realizat într-o etuvă cu circulație de aer în două condiții : 168 ore la 135°C și 240 ore la 150°C. Pentru studiul comportării antioxidanților s-au folosit următoarele metode :

— Spectroscopia de infraroșu pentru dozarea grupării carbonil [1]. S-a utilizat un spectrofotometru SPECORD 75 IR.

— Probe mecanice la temperatura camerei (rezistența la tracțiune și alungirea la rupere) și la temperatură de 150°C (alungirea sub o sarcină de 20 N/cm² timp de 15 min.)

— Analiza termodiferențială; pe curba DTA s-a urmărit deplasarea maximului endoterm, caracteristic tranziției de vitrifiere (Tg) precum și deplasarea maximului exoterm, caracteristic procesului de oxidare. S-a utilizat un derivatograf PAULIK-PAULIK-ERDEY)

— Determinarea gradului de reticulare a polietilenei s-a făcut aplicînd metoda extracției în O-xilen prin refluxare timp de 20 ore.

Rezultate și discuții

În figura 1 (a și b) se prezintă variația concentrației grupărilor carbonil cu doza de iradiere în cazul iradierilor cu radiații gama la doza debit de $7{,}1 \cdot 10^{-2}$ MRad/h. Din această figură se observă că prezența antioxidanților în polietilenă reduce în mod diferențiat acumularea grupărilor carbonil. La doza optimă de reticulare de 25—30 MRad [10] probele 2, 3, 4 și 6 se detașează sub aspectul eficacității protecției antioxidative.

** Numerotarea este aceeași în toată lucrarea

În analiza diferitelor substanțe sub acest aspect se admite o concentrație de 0,5% carbonil ca limită de fragilitate pentru acest tip de polimer [11]. Comparînd acumularea grupării carbonil în cazul iradierii probelor la două doze debit diferite ($7{,}1 \cdot 10^{-2}$ MRad/h și $2 \cdot 10^{2}$ MRad/h) dar la aceeași doză integrală de 25 Mrad se constată (fig. 2) o radiooxidare cu cel puțin un ordin de mărime mai mare în cazul iradierii la doze debit mici. O departajare a antioxidanților în procesul radiooxidării la doze debit mari este mai puțin evidentă.

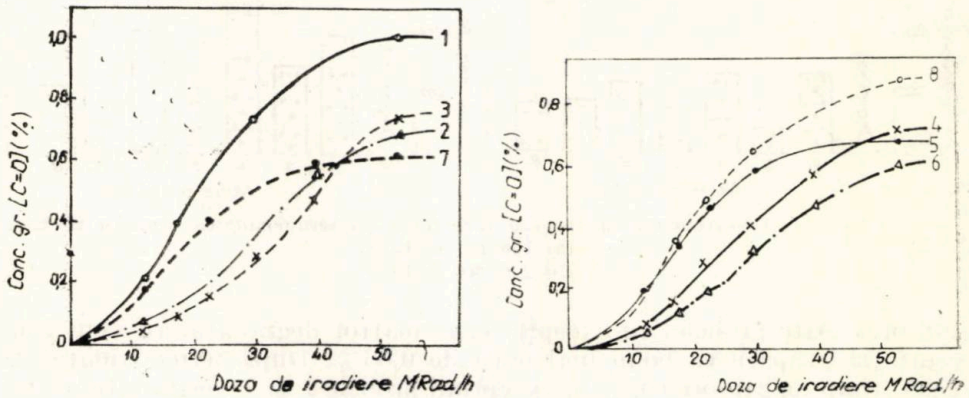


Fig. 1 — Variația concentrației grupărilor carbonil cu doza de iradiere. Doza debit $7{,}1 \times 10^{-2}$ MRad/h.

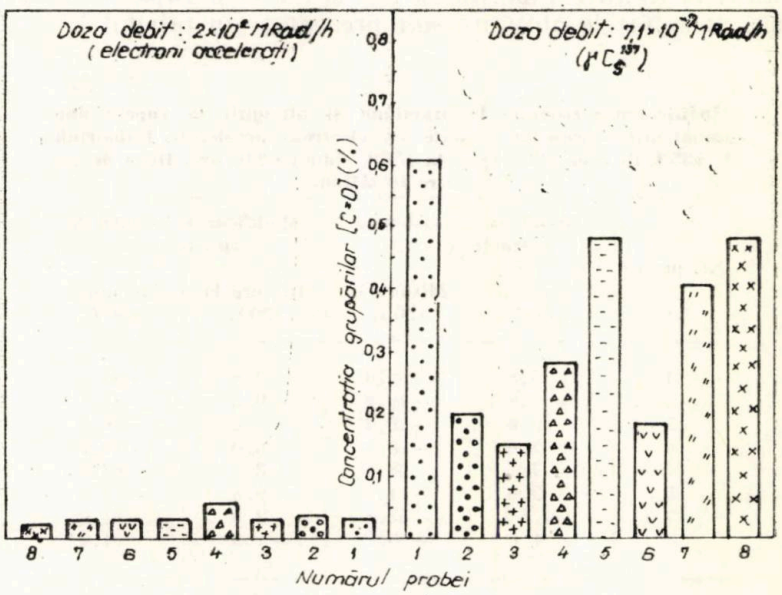


Fig. 2 — Acumularea grupării carbonil în cazul iradierii probelor la dozele debit de $7{,}1 \times 10^{-2}$ MRad/h și 2×10^{2} MRad/h. Doza integrală 25 MRad.

Studiul acumulării grupării carbonil la termooxidarea probelor iradiate la doze debit mari a condus la rezultatele prezentate în figura 3 (a și b). Așa cum rezultă din fig. 3a, după termooxidarea la 135°C timp de

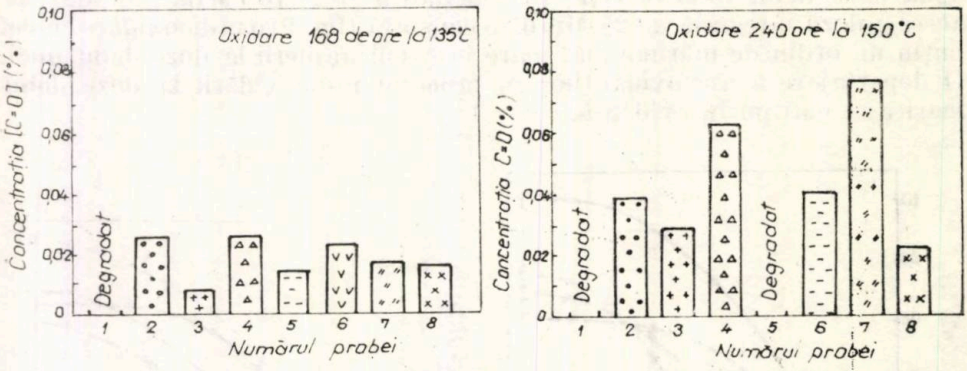


Fig. 3. — Acumularea grupării carbonil după termooxidarea probelor iradiate.
(a) 168 ore la 135°C
(b) 240 ore la 150°C

168 ore, toate probele, cu excepția celei martor degradată, au avut concentrația grupării carbonil mai mică de 0,03%. După termooxidarea la 150°C timp de 240 ore (fig. 3b) exceptînd probele 1 și 5 degradate, restul probelor au avut concentrații de carbonil mai mici de 0,08%. În ambele cazuri de termooxidare se evidențiază probele 3 și 8 prin concentrații mici de grupări carbonil.

Eficacitatea antioxidanților a fost studiată și după criteriul probelor mecanice. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

Modificarea rezistenței la tracțiune și alungirii la rupere după îmbătrînirea probelor iradiate cu electroni accelerați. Îmbătrînire la 135°C timp de 168 ore și la 150°C timp de 240 ore. Doza de iradiere 30 MRad.

Nr. probei	Modificarea rezistenței la tracțiune (%)		Modificarea lungirii la rupere (%)	
	168 ore la 135°C	240 ore la 150°C	168 ore la 135°C	240 ore la 150°C
1	— 5,8	—69,4	—2,5	—94,4
2	— 5,8	—19,9	—0,2	—11,0
3	—10,6	— 6,4	—8,3	—10,0
4	+ 2,6	+18,1	+6,0	+10,5
5	— 7,7	—68,8	—3,1	—94,2
6	+ 2,6	+ 1,0	+9,8	+ 8,6
7	—0,6	—55,8	+2,8	—91,0
8	+ 1,6	— 0,7	+1,9	+ 1,9

Semnele + și — semnifică creșterea și respectiv scăderea rezistenței la tracțiune și a alungirii la rupere față de probele iradiate dar neîmbătrînite.

Din analiza acestor date se constată o acțiune protectoare diferențiată a antioxidanților în procesul termooxidării probelor iradiate.

Rezistența la tracțiune și alungirea la rupere cresc ușor după îmbătrînire în cazul antioxidanților 4, 6 și 8, aceștia putînd fi considerați ca cei mai eficienți din acest punct de vedere. În cazul antioxidanților 2 și 3 îmbătrînirea are ca rezultat o scădere moderată (maxim 20%) a valorilor probelor mecanice în timp ce pentru antioxidanți 5 și 7 îmbătrînirea are ca efect o înrăutățire pronunțată a proprietăților mecanice.

Se cunoaște că proba de alungire la 150°C timp de 15 minute sub o sarcină de 20 N/cm² este o măsură indirectă a gradului de reticulare a polietilenei [9]. Scăderea alungirii indică o creștere a gradului de reticulare. Tabelul 2 prezintă rezultatele obținute la această probă. Analiza

Tabelul 2

Alungirea la 150°C timp de 15 minute sub sarcina de 20 N/cm², a probelor iradiate (30 MRad) și termooxidate la 135°C timp de 168 ore și la 150°C timp de 240 ore

Nr. probei	Alungirea (%) la 150°C (15 min) sub sarcină de 20 N/cm²		
	iradiere 30 MRad	168 ore la 135°C	240 ore la 150°C
1	131	107	—
2	168	149	138
3	301	272	269
4	364	307	286
5	143	127	—
6	433	354	252
7	152	143	—
8	202	200	163

acestor date arată pe de o parte efectul antirad diferențiat al antioxidanților studiați, iar pe de altă parte tendința de creștere a gradului de reticulare după termooxidarea probelor la 135°C și 150°C.

În figura 4 se prezintă raportul dintre alungirea la 150°C sub sarcină de 20 N/cm² timp de 15 minute pentru proba aditivată antioxidativ (ε_a) și cea neaditivată (ε_{fa}).

Din această figură rezultă acțiunea antirad pronunțată a antioxidanților 3, 4 și 6, restul antioxidanților avînd o acțiune antirad moderată.

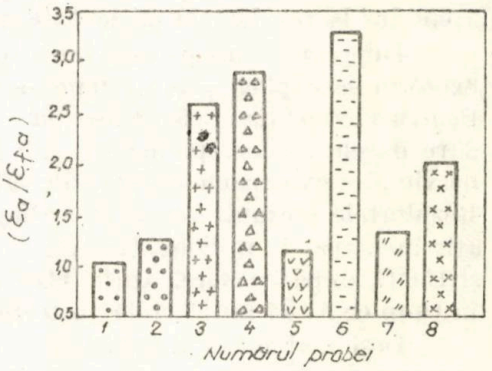


Fig. 4 — Raportul alungirii (150°C; 20 N/cm²; 15 min.) probelor aditivate antioxidativ (ε_a) și neaditivate ε_{fa}. Doza de iradiere 25 MRad.

Din punct de vedere al tehnologiei de reticulare radiochimică a polietilenei aditivul de antioxidare cel mai eficient este considerat acela care prezintă o acțiune antirad mai mică. Analizînd datele din figura 4 sub acest aspect se vede că antioxidanții 2, 5, 7 și 8 sînt satisfăcători. Creșterea gradului de reticulare înregistrată după îmbătrînirea la 135°C și 150°C a probelor iradiate dovedește existența unui proces de structuralizare a polimerului, fapt evidențiat și de alți autori [12—14]. Acest fenomen reiese și mai clar din rezultatele determinării gradului de reticulare prin metoda extracției în o-xilen tabelul 3).

Tabelul 3

Fracțiile de gel ale probelor iradiate (30 MRad) și îmbătrînite la 135°C timp de 168 ore și la 150°C timp de 240 ore.

Nr. probei	Fracția de gel (%)		
	iradiere 30 MR	168 ore la 135°C	240 ore la 150°C
1	68,34	69,26	74,48
2	67,10	67,39	66,04
3	60,24	62,16	62,97
4	55,81	58,53	62,05
5	66,62	66,75	78,27
6	54,10	60,46	63,70
7	63,04	66,05	74,66
8	63,93	64,65	64,51

Din acest tabel se observă că odată cu creșterea temperaturii și duratei de termooxidare cresc și fracțiile de gel. Este posibil ca acest proces de structuralizare a polimerului să aibe loc prin intermediul unor legături transversale de oxigen de tip eteric.

Studiul eficacității antioxidanților din măsurători termodiferențiale a condus la rezultatele prezentate în tabelul 4.

Diferențele înregistrate între temperaturile de apariție a maximului exoterm se explică prin acțiunea antioxidativă diferențiată a aditivilor. Pentru a evidenția eficiența acestor aditivi în procesul de radio- și termooxidare datele au fost prelucrate sub forma raportului dintre temperatura maximului exoterm a probei aditivate antioxidativ și a celei neaditivate. Rezultatele obținute arată că antioxidanții 2 și 6 sînt cei mai eficienți, atît în etapa de radiooxidare cît și în etapele de termooxidare la 135°C și 150°C, după iradiere. Antioxidanții 3, 4 și 8 au o eficiență mai redusă în timp ce 5 și 7 au efectele protectoare cele mai scăzute.

Deși mai puțin concludentă temperatura maximului endoterm Tg reflectă totuși prin scăderea sa o influență a procesului de oxidare. Așa cum rezultă din tabelul 4 valorile Tg scad diferențiat în procesul oxidării. Valorile cele mai mari s-au obținut la probele cu antioxidanții 1 și 2.

Tabelul 4

Caracterizarea acţiunii antioxidanţilor din date termodiferenţiale

Nr. probă	Tip probă	Temperatura maximului		$Ta/T_{f.a}$		
		endoterm (Tg) (°C)	exoterm (°C)	i	x	y
1	i	108	255	—	—	—
	x	93	248			
	y	87	244			
2	i	118	300	1,18	1,13	1,04
	x	106	281			
	y	93	255			
3		110	280	1,09	1,11	1,04
	x	100	276			
	y	101	255			
4	i	108	270	1,06	1,08	1,05
	x	105	268			
	y	108	256			
5	i	103	275	1,08	1,02	1,00
	x	101	253			
	y	88	244			
6	i	117	310	1,21	1,15	1,08
	x	102	287			
	y	107	263			
7	i	107	255	1,00	1,01	1,00
	x	104	251			
	y	105	245			
8	i	105	264	1,04	1,05	1,02
	x	95	260			
	y	94	247			

i — iradiat
x — termooxidat după iradiere; 168 ore la 135°C
y — termooxidat după iradiere; 240 ore la 150°C
a — aditivat
f.a — neaditivat

Concluzii

În tabelul 5 se prezintă clasificarea aditivilor studiaţi în funcţie de proprietăţile lor de protecţie antioxidativă ce trebuie luate în considerare în procesul reticulării radiochimice a polietilenei.

Pentru a trage concluzii definitive asupra eficienţei antioxidative a aditivilor studiaţi este necesar şi un studiu al efectului acestor aditivi asupra proprietăţilor electrice ale polimerului şi în special asupra factorului de pierderi dielectrice. Totuşi rezultatele obţinute pînă în etapa actuală arată că dintre antioxidanţii studiaţi 2 şi 8 sînt cei mai buni.

Tabelul 5

Clasificarea aditivilor în funcție de proprietățile lor de protecție antioxidativă

Criteriul de comparație	Antioxidantul						
	2	3	4	5	6	7	8
Efectul asupra gradului de reticulare (efectul antirad)	+	−	−	+	−	+	+
Efectul de protecție la îmbătrînirea accelerată :							
din date I—R	+	+	0	−	+	0	+
din probe mecanice	0	0	+	−	+	−	+
din date termogravimetrice	+	0	0	−	+	−	0

(+) corespunzător ; (0) relativ ; (−) necorespunzător

BIBLIOGRAFIE

1. *E. E. Finkel, S. S. Lescenko, R. P. Braghinskii,* „Radiaționaia himiia i kabelnaia tehnika" Atomizdat, 1968.
2. *E. E. Finkel,* „Nagrevostoikie pravoda i kabeli s radiaționomodifițirovanoi izolației", Energhiia, 1975.
3. *V. P. Perepelkin, K. F. Knelț,* „Radiaționo-himiceskaia modificațiia polimernih materialov", Varșovia, 1978, vol. I, pag. 27.
4. *V. L. Karpov, E. E. Finkel, S. M. Berliant, R. P. Braghinskii,* Jurn. Vses. Him. Obscest., 18, 270 (1973).
5. *I. Kalman, I. Dodo,* Muanyag. Gumi, 11, 356 (1974).
6. *F. V. Semarov, L. V. Cepel, V. G. Danilov, B. P. Pașinin,* „Radiaționo-himiceskaia modificațiia polimernih materialov", Varșovia, 1978, vol. 2, pag. 785.
7. *V. M. Kazakov,* Obzor. inform. „Nemetaliceskie truboprovodi v SUA", 1969, pag. 49.
8. *V. G. Danilov,* „Razrabotka tehnologhii radiaționogo modifițirovaniia polietilenovih trub na uskoritele ILU—6" Tezisi Vsesoiuznogo naucino-tehniceskogo seminara, VDHN M. 1976.
9. *F. Schimke, J. Boehm, C. Berendt,* „World Electrotechnical Congress". Moscow, 1977, Rapport 34/3A.
10. *A. Charlesby, S. H. Pinner,* Proc. Roy. Soc. (Lond.) AZ49, 367 (1959)
11. *I. Tincul, C. Variu, M. Laiber, M. Cofovanu, C. Boborodea,* Materiale Plastice, 16, 226 (1979).
12. *C. Aggarwale, O. Sweeting,* Chem. Rev., 57, 665 (1957).
13. *F. Grafmüller, E. Husemann,* Macromol. Chem. 40, 161 (1960).
14. *J. D. Pavlova, S. S. Lescenko, V. L. Karpov,* Him. Visoc. Energ. nr. 4042, 72 (1972).

Investigation of Some Antioxidants Used for Thermal Stability of Irradiated Polyethylene

The protection effect of some amino phenoly antioxidants on the radio — and thermooxidation of low density irradiated polyethylene both by gamma radiations and accelerated electrons has been studied. The ageing of the irradiated samples was performed 168 hours at 135°C and 240 hours at 150°C.
The protective effect of various antioxidants was evaluated by different methods such as I.R. spectroscopy, thermodifferential analysis, mechanical properties and gel fraction determination.

C.Z.:669.886:66.095.7

STUDIUL SEPARĂRII Ce(IV) DE LANTANIDE(III) PRIN EXTRACȚIE CU TRI-N-BUTILFOSFAT (TBP)

M. VLĂDULESCU, M. ILIEVA, I. CONSTANTINESCU *

Autorii au studiat condițiile de purificare a Ce(IV) de Ln(III) prin extracție cu TBP din mediu azotic. Eficiența de extracție a Ce(IV) la temperatura ambiantă crește funcție de diluant în ordinea: kerosen = C_6H_6 > $CHCl_3$, iar a Ln(III): C_6H_6 > kerosen > $CHCl_3$. Coextracția HNO_3 crește în ordinea kerosen > C_6H_6 > > $CHCl_3$. Creșterea temperaturii determină scăderea eficienței de extracție a Ce(IV) și de creștere a Ln(III) pentru kerosen și $CHCl_3$.

Principala sursă de obținere a ceriului metalic și a compușilor cu ceriu o reprezintă concentratele de monazită și bastnasită. Conținutul de ceriu raportat la conținutul total de lantanide este în mod obișnuit în jur de 45%. Concentratele sînt prelucrate acid sau alcalin și după cîteva operații de purificare, lantanidele sînt trecute în soluție [1—3]. Toate metodele folosite pentru separarea compușilor ceriului de cei ai celorlalte lantanide se bazează pe oxidarea Ce(III), la CE(IV). Oxidarea în soluție se realizează cu H_2O_2, Cl_2, $KMnO_4$ în prezența unui neutralizant: CaO, $CaCO_3$, NH_3 [1—2]. Rezultatul acestei operații îl constituie precipitarea $Ce(OH)_4$:

$$Ce^{3+} + 4\,OH^- - e^- = Ce(OH)_4 \qquad (1)$$

Oxidarea în soluții acide este mai dificilă datorită potențialului redox foarte ridicat (1,67—1,70 v) al reacției:

$$Ce^{3+} + e^- = Ce^{4+} \qquad (2)$$

În acest caz se folosește ca reactiv $(NH_4)_2SO_4$, în prezența ionilor Ag^+ care au rol catalitic [1, 3, 7].

În general se obține un precipitat cu un conținut de 70—90% CeO_2 față de $\Sigma(Ln_2O_3 + CeO_2)$. Ridicarea purității la peste 90% micșorează sensibil gradul de separare al Ln(III) de Ce(IV), o parte din Ce rămînînd în soluție.

O altă cale constă în oxidarea la 100—120°C în aer a $Ce(OH)_3$ la $Ce(OH)_4$ urmată de solubilizarea selectivă a hidroxizilor lantanidelor trivalente în soluții de acid azotic la pH 2—2,5.

Purificarea ulterioară a concentratului de ceriu se poate realiza prin solubilizarea acestuia în soluție azotică, urmată de cristalizarea

* Dr. ing.; Ing., ICECHIM — IAMN București; Dr. ing., catedra Chimie anorganică

hexanitroceratului de amoniu hidroliză, precipitare cu $KMnO_4 + Na_2CO_3$ În general, o singură operație este insuficientă pentru obținerea unei purități de peste 99%, astfel încît acestea trebuie repetate. Calea cea mai simplă și eficientă constă în utilizarea extracției cu solvenți. Ca agenți de extracție se pot folosi: acizi naftenici, acid di-(2-etilhexil) fosforic și tri-n-butilfosfat. Acidul di-(2-etilhexil) fosforic notat prescurtat $(HR)_2$ extrage la acidități mici Ce^{3+} și $Ln\,3^+$ prin formare de compuși, iar la acidități mai mari prin solvatare la fel ca și TBP. Parametrii tehnologici în domeniul solvatării sînt asemănători pentru ambii reactivi de extracție, dar TBP este mai ieftin de circa două ori [6].

TBP extrage Ce^{4+} și Ln^{3+}, conform reacțiilor [5]:

$$Ce(NO_3)_4 + {}_2(TBP)_{org} = (Ce(NO_3)_4 \cdot 2TBP)_{org}\,;\ K_{Ce} \qquad (3)$$

$$Ln(NO_3)_3 + {}_3(TBP)_{org} = (Ln(NO_3)_3 \cdot {}_3TBP)_{org}\,;\ K_{Ln} \qquad (4)$$

Simultan se produce și coextracția HNO_3 liber:

$$HNO_3 + (TBP)_{org} = (NHO_3 \cdot TBP)_{org}\,;\ K_{HNO_3} \qquad (5)$$

astfel încît este necesar ca aciditatea liberă să fie suficient de mare pentru a nu determina precipitarea Ce^{4+}.

La acidități peste 5M, HNO_3 liber, mecanismul de extracție al Ce^{4+} se modifică [4, 5].

$$Ce(NO_3)_4 + {}_2HNO_3 + 2(TBP)_{org} = (H_2Ce(NO_3)_6 \cdot {}_2TBP)_{org}. \qquad (6)$$

coeficienții de distribuție scăzînd considerabil.

Coeficientul de distribuție al Ce este cu cîteva ordine de mărime mai mare decît al lantanidelor (III), astfel încît se obțin coeficienți de separare mari:

$$\beta_{Ce/Ln} = \frac{D_{Ce}}{D_{Ln}} = K_{Ce} \cdot K_{Ln}^{-1}[(TBP)_{org}] \qquad (7)$$

care cresc cu scăderea concentrației TBP în faza organică. Acest deziderat se poate realiza fie prin folosirea unor concentrații mici de TBP în diluenți inerți, fie prin încărcare mare a fazei organice cu $Ce(NO_3)_4$, bineînțeles pînă la limitele în care nu se produc emulsii stabile.

Lantanidele trivlaente pot fi spălate cu soluții diluate de HNO_3 + iar $Ce(NO_3)_4$ rămas în faza organică se reextrage cu soluții 0,1 M HNO_3 + + H_2O_2 sau $NaNO_2$ [1,3] conform reacțiilor:

$${}_2(Ce(NO_2)_9 \cdot 2TBP)_{org} + H_2O_2 = {}_2Ce(NO_3)_3 + {}_2HNO_3 + O_2 + (TBP)_{org} \qquad (8)$$

$${}_2(Ce(NO_3)_4 \cdot 2TBP)_{org} + NaNO_2 + H_2O = Ce(NO_3)_3 + NaNO_3 +$$

$$+ {}_2HNO_3 + (TBP)_{org} \qquad (9)$$

Lucrări experimentale

Lucrările s-au efectuat în condiții termostatate, soluțiile fiind agitate mecanic. Concentrația TBP în faza organică a fost în toate cazurile 50% vol. în diluent. Timpul de contact pentru toate probele a fost de 10 min. Conținutul $Ln\,O_3 + CeO_2$ a fost determinat gravimetric prin precipitare cu acid oxalic, iar CeO_2 prin titrare potențiometrică. Au fost urmărite : influența diluentului, temperaturii, acidității și încărcării fazei organice, asupra eficienței de extracție a Ln(III), Ce(IV) și HNO_3, precum și asurpa variației raportului oragnic-apos.

A fost studiată de asemenea : influența acidității și temperaturii asupra eficienței de spălare a Ln(III).

Eficiența de extracție a Ce(IV) scade cu creșterea temperaturii, indiferent de diluent (fig. 1), la temperatura ambiantă eficiența de extracție fiind : Kerosen = C_6H_6 > $CHCl_3$. În cazul extracției Ln(III), eficiența de extracție crește cu temperatura pentru diluent kerosen și $CHCl_3$ și scade pentru C_6H_6 (fig. 2). La temperatura ambiantă eficiența de extracție fiind C_6H_6 > kerosen > $CHCl_3$.

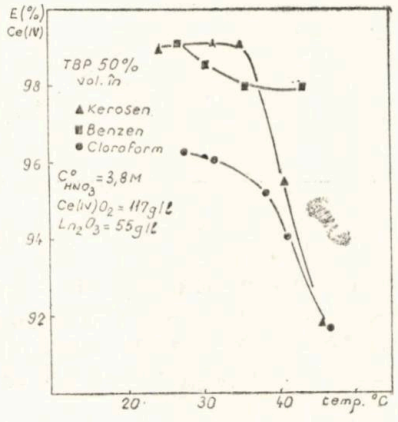


Fig. 1

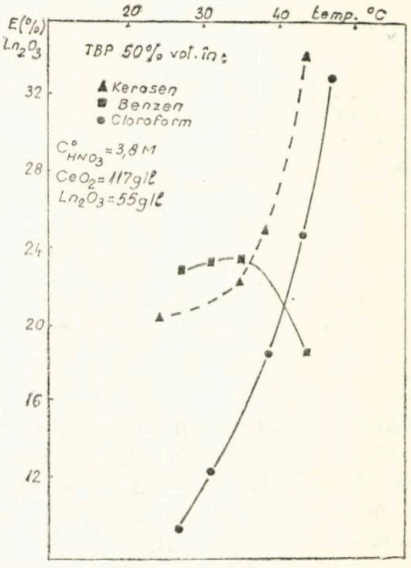


Fig. 2

Coextracția HNO_3 este puțin influențată de temperatură, ordinea de coextracție fiind kerosen > $CHCl_3$ > C_6H_6 (fig. 3). Variația maximă a raportului organic-apos este caracteristică C_6H_6 ca diluent, scăzînd la $CHCl_3$ și apoi la kersoen (fig. 4).

Creșterea încărcării fazei organice determină o scădere ușoară a eficienței de extracție a Ce(IV) (fig. 5), și o scădere mult mai accentuată pentru extracția Ln(III) (fig. 6), în conformitate cu ecuația 7.

Analizînd variația eficienței de extracție a Ce(IV) (fig. 7) se observă la peste 5M o scădere bruscă corespunzînd la schimbarea mecanismului

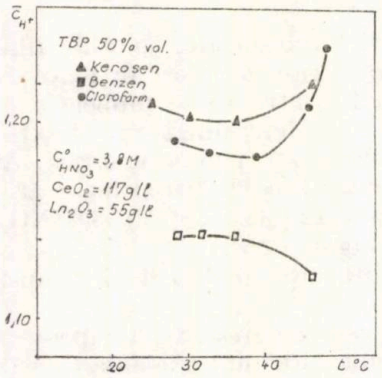


Fig. 3

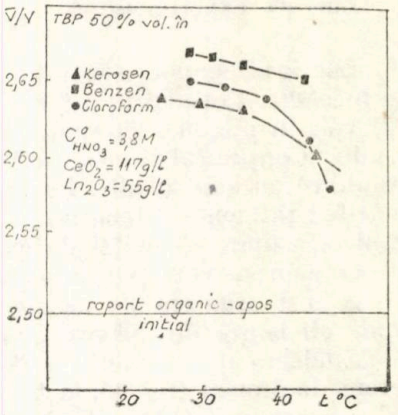


Fig. 4

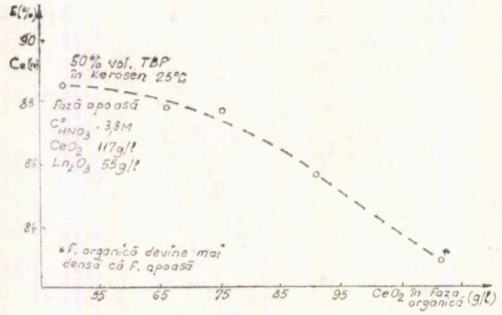


Fig. 5

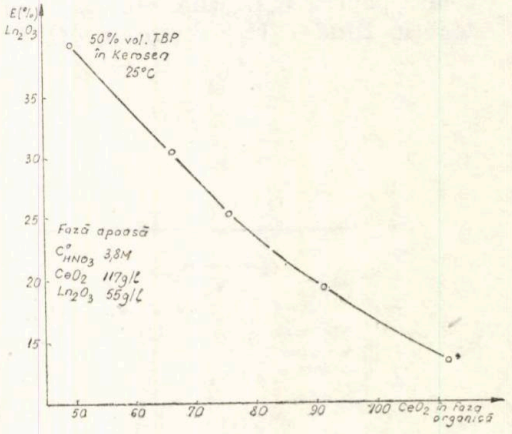


Fig. 6

de extracție, conform ecuației 6. În același timp, eficiența de extracție a Ln(III) crește brusc (fig. 8). Coextracția suplimentară a HNO_3 în compusul $H_2Ce(NO_3)_6$ determină și creșterea raportului organic-apos (fig. 9). Creșterea concentrației HNO_3 în fază organică în aceste condiții poate fi urmărită și în fig. 10.

Variația eficienței de spălare a Ln(III) indică necesitatea folosirii unor soluții 2,5 M HNO_3 la raport organic-apos în jur de 1. (fig. 11). Ridicarea temperaturii determină creșterea eficienței la spălare a Ln(III), dar cresc și pierderile de Ce(IV) în efluent.

Concluzii

Obținerea compușilor ceriului din amestec Ce(IV) —(LnII) prin extracție cu TBP permite obținerea productivă și eficientă a unor produse de peste 99,9% puritate. Procesul poate fi realizat în condiții convenabile la temperatura ambiantă, folosind diluent kerosenul, la o încărcare a fazei organice de 35—40g/l CeO_2 și la o aciditate inițială de 3,5—4 M HNO_3.

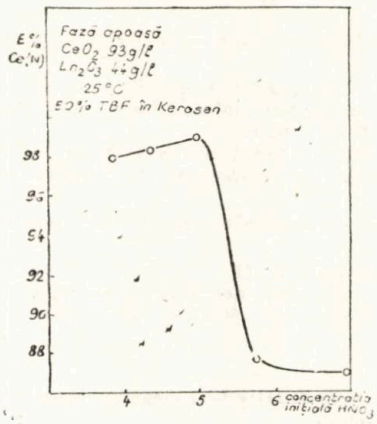


Fig. 7

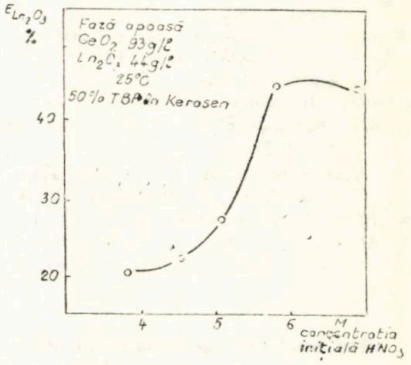


Fig. 8

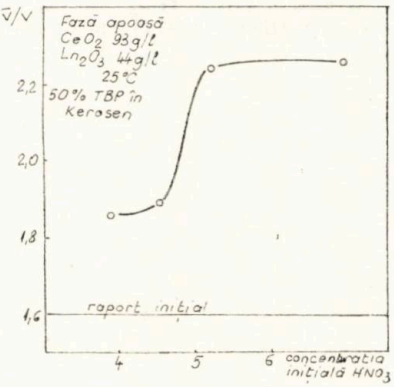


Fig. 9

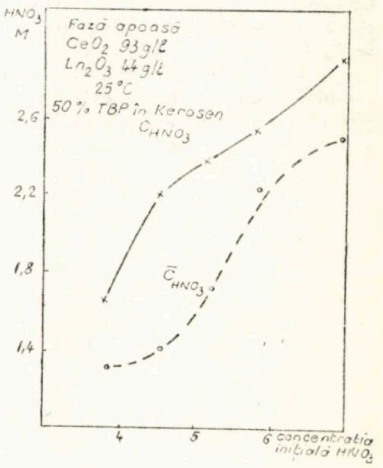


Fig. 10

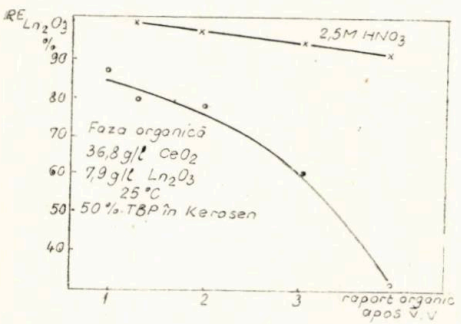


Fig. 11

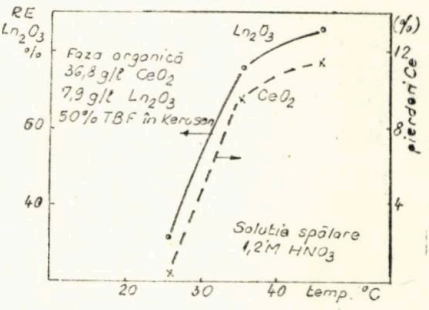


Fig. 12

BIBLIOGRAFIE

1. *R. J. Callow*, The Ind. Chem. of The Lanth., Yttrium, Thorium, and Uranium, Pergamon Press, 1967.
2. *T. Segărceanu, E. Manea, M. Vlădulescu*, Studiu comparativ al diferitelor metode de separare a Ce(IV) de Ln(III), al II-lea Congres Național de Chimie, Secțiunea Chim. Anorg. și Met. Nef., București, 1981, (rezumat).
3. *Zd. Malek, M. Novak, M. Mrnko*, Czech. 175, 625 (Cl C001F 1.7 00), 15 dec. 1978.
4. *B. V. Martin*, Ekstractsiya org. kislotomi i ih soliami, Rev. Rozen, A. M., Moskwa, Atomizdat 1978.
5. *Ts. I. Nikololova, N. A. Kartoshova*, Ekstractsiya neitnalm'n organicheskim soedinenyami, Red. Rozen, A.M., Moskwa, 1978.
6. *D. S. Flett*, Ingenieursblod, 1972, *41*, (15—16), p. 424—31.
7. *R. L. Moore, L. A. Broy, F. P. Roberts*, Solv. Extn. Chem. Met. Proc. 1965 Int. Conf. Spons by UKAEA, Ed. by Mc. Kay, HAC, Healy, T.V. Jenkins, I.L., Naylor, A.

The Study of the Separation of Ce(IV) from La(III) by Extraction with Tri-n-butylphosphate

The authors studied the purification conditions of Ce(IV) from La(III) by the T.B.P. extraction in nitric acid. The extraction efficiency of Ce(IV) at the room temperature rises in function of the diluent in order: kerosen = $= C_6H_6 > CHCl_3$, and of La(III): C_6H_6 > kerosen > $CHCl_3$.

The HNO_3 extraction rises in order: kerosen > $C_6H_6 > CHCl_3$. The external temperature rise determines a lower extraction efficiency of Ce(IV) and a greater one of La(III) for kerosen and $CHCl_3$.

C.Z. :669.68 :661.717 :66.095.7

COMBINAȚII COMPLEXE ALE Sn(IV) CU AZOMETINE

ANGELA KRIZA, MARIA NEGOIU *

S-au obținut patru compuși noi ai Sn(IV) prin reacția tetraclorurii de staniu cu baze Schiff. S-au determinat spectrele în IR, UV și vizibil ale liganzilor și complecșilor. Pe baza datelor analitice și spectrale s-au formulat compușii obținuți. S-a tras concluzia că în aceleași condiții de lucru și independent de faptul că baza Schiff este mono-, di- sau tri-dentată, compușii obținuți sînt de tipul complecși moleculari.

În literatura de specialitate, există numeroase lucrări referitoare la obținerea și studierea unor compuși ai tetraclorurii de staniu cu azometine. O atenție deosebită s-a acordat complecșilor de tip chelat ai staniului tetravalent cu azometine di- și tridentate derivate de la aldehida salicilică și amine aromatice. Complecșii de tip chelat s-au obținut prin reacții Template, iar după unii autori [1—3] s-ar putea obține și direct prin reacția tetraclorurii de staniu cu azometine în condiții dure de sinteză.

Începînd cu anul 1969, în laboratorul de chimie anorganică, s-au inițiat cercetări în cadrul cărora s-au obținut și studiat o serie de combinații complexe ale elementelor din grupa a IV-a cu diferite tipuri de azometine [4—8]. S-au continuat aceste cercetări cu studiul reacției tetraclorurii de staniu cu o serie de azometine mono-, di- și tridentate, urmărind în ce măsură structura compusului obținut depinde de natura azometinei, dacă se lucrează în aceleași condiții.

Liganzii folosiți, prezentați în tabelul 1, s-au obținut după metode cunoscute [4—8] prin condensarea aldehidei aromatice cu amina respec-

Tabelul 1

Baze Schiff

Formula	Simbol	Culoare	N%	
			calc.	det.
$C_6H_5-CH=N-C_4H_9$	BBA	lichid galben	8,69	8,60
$HO-C_6H_4-CH=N-C_4H_9$	SBA	lichid galben	7,92	7,98
$HO-C_6H_4-CH=N-C_2H_4-OH$	SHEA	lichid oranj	8,45	8,50
$HO-C_6H_4-CH=N-C_6H_4-OH$	SAPh	cristale oranj	6,58	6,70

* Conf. dr. ; Șef lucrări dr., catedra Chimie anorganică

tivă, în benzen anhidru. Bazele Schiff lichide s-au purificat prin distilare la presiune redusă, iar cele solide prin recristalizare.

Sensibilitatea la umiditate a tetraclorurii de staniu impune ca toate operațiile necesare sintezei și separării compușilor din soluție, precum și luarea probelor pentru analiză să se facă în atmosfera de azot uscat, în solvenți riguros anhidri. Complecșii moleculari ai tetraclorurii de staniu cu bazele Schiff menționate s-au obținut prin amestecarea sub răcire și agitare a reactanților, în raport molar 1 : 2, în tetraclorură de carbon anhidră. În timpul reacției nu s-a observat degajare de acid clorhidric. În timp, se depun precipitate de culoare galben sau galben-brun. Precipitatele obținute s-au filtrat și spălat cu tetraclorură de carbon în atmosferă de azot și s-au uscat la vid. Complecșii obținuți sînt sensibili la umiditate atît timp cît se află în soluție, dar prezintă o oarecare stabilitate în stare solidă. Sînt insolubili în solvenți organici uzuali.

Datele analitice prezentate în tabelul 2 duc la concluzia că toți compușii obținuți corespund formulei $SnCl_4(SB)_2$, indiferent dacă baza

Tabelul 2

Date analitice privind compușii $SnCl_4(SB)_2$

Compus	Culoare	Sn%		Cl%		N%	
		calc.	det.	calc.	det.	calc.	det.
$SnCl_4((C_{11}H_{15}N)_2$	galben pal	20,34	20,30	24,37	23,65	4,80	4,70
$SnCl_4(C_{11}H_{15}NO)_2$	galben	19,27	19,02	23,09	23,55	4,55	4,63
$SnCl_4(C_9H_{11}NO_2)_2$	galben oranj	20,06	19,41	24,04	24,02	4,74	4,68
$SnCl_4(C_{13}H_{11}NO_2)_2$	galben brun	17,20	17,11	20,52	20,30		

Schiff este mono-, di-, sau tridentată. Complecși de același tip s-au obținut și în cazul titanului [4, 5]. În cazul staniului există posibilitatea să se formeze cu baze Schiff di- sau tridentate chelați de forma $SnCl_2(SB)_2$, dat fiind faptul că liganzii sînt puțin voluminoși, iar staniul are volumul atomic mai mare decît atomul de titan.

Pe baza datelor analitice și a faptului că în timpul reacției dintre tetraclorura de staniu și baza Schiff nu se degajă acid clorhidric, s-a tras concluzia că toți compușii obținuți fac parte din clasa complecșilor moleculari.

Pentru determinarea structurii, s-au efectuat spectre în IR, UV și vizibil pentru liganzi și complecșii corespunzători. În tabelul 3 sînt prezentate frecvențele de vibrație ale grupărilor fenoxi, azometin și oxidril în liganzi și în complecși.

Tabelul 3

Frecvențe caracteristice în IR

Compus	ν Ph—O		Δν	ν C=N		Δν	ν OH liber	
	Lig.	Comp.		Lig.	Comp.		Lig.	Comp.
$SnCl_4(C_{11}H_{15}N)_2$	—	—	—	1640	1680	+40	—	— —
$SnCl_4(C_{11}H_{15}NO)_2$	1290	1285	−5	1640	1675	+35	—	3400—3500
$SnCl_4(C_9H_{11}NO_2)_2$	1280	1283	+3	1640	1665	+25	3000	3450
$SnCl_4(C_{13}H_{11}NO_2)_2$	1280	1285	+5	1635	1650	+15	3400	3400

În spectrele IR ale bazelor Schiff frecvența de vibrație a grupării fenoxi apare în jur de 1209 cm^{-1}. În cazul în care gruparea Ph—O ar fi fost implicată într-o legătură cu atomul metalic, frecvența de vibrație a acestei legături ar fi trebuit să apară deplasată spre valori mai mari. În cazul complecșilor obținuți de noi nu se observă deplasări semnificative ale frecvenței de vibrație a grupării fenoxi, față de liganzii liberi. Se poate trage deci concluzia că nu se realizează o legătură Ph—O—Sn.

Frecvența de vibrație a legăturii azometin apare în liganzi la 1640 cm^{-1}, iar în complecși apare deplasată spre valori mai mari. Deplasările sînt cuprinse între 15—40 cm^{-1}. Această creștere a frecvenței de vibrație a grupării azometin în complecși, pune în evidență o legătură de tip donor-acceptor între atomul de azot al grupării azometin și atomul de staniu.

În spectrele IR ale celor trei complecși cu derivați de la salicilaldehidă, în regiunea 3400—3500 cm^{-1} apare o bandă largă caracteristică hidroxilului liber. Acest fapt este o dovadă în plus pentru nerealizarea unei legături Ph—O—Sn. Pentru spectrele liganzilor saliciliden, în ceea ce privește gruparea hidroxil, trebuie făcută o discuție separată pentru fiecare caz în parte, în funcție de natura ligandului.

Se știe că în bazele Schiff care conțin o grupare hidroxil în poziția orto față de gruparea azometin, iau naștere legături de hidrogen intramoleculare puternice, care duc la apariția unor benzi în regiunea 2700 —3200 cm^{-1}. Atribuirea acestor benzi nu este pe deplin lămurită. Bazele Schiff derivate de la salicilaldehidă fac parte din sistemele cu legături intramoleculare în care legătura de hidrogen este inclusă într-un sistem de electroni π în care gruparea hidroxil este conjugată printr-un șir aromatic cu legătura azometin.

Din spectrul IR (fig. 1) al salicilidenbutilaminei reiese că acest ligand nu prezintă banda caracteristică hidroxilului liber în regiunea

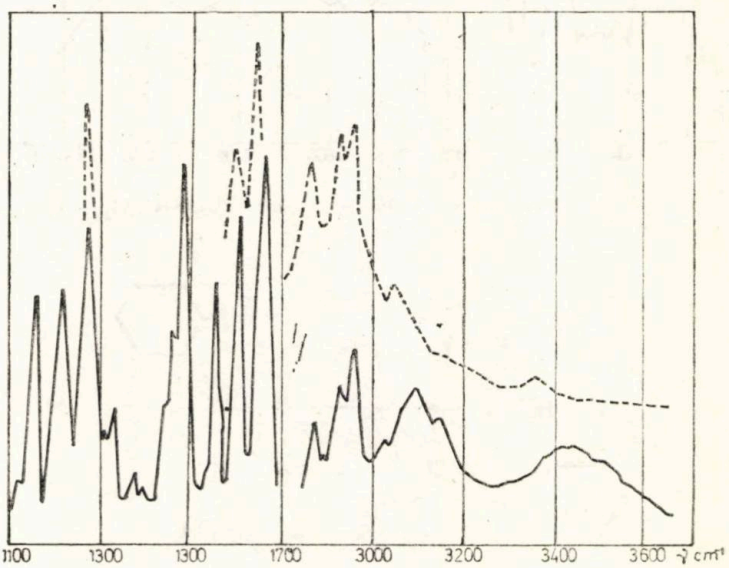


Fig. 1 — Spectre IR ale SBA (...) și $SnCl_4(SBA)_2$ (—)

3400—3600 cm^{-1} ceea ce implicit dovedește prezența unei legături de hidrogen. În spectrul compusului $SnCl_4(SBA)_2$ banda largă a oxidrilului liber apare la 3400—3500 cm^{-2} fapt ce evidențiază eliberarea grupării hidroxil din legătura de hidrogen ca urmare a implicării atomului de azot din gruparea azometin în legătura donor—acceptor cu atomul de staniu.

În salicilidenhidroxietilamină și saliciliden-aminofenol, în ceea ce privește oxidrilul aparținînd aldehidei salicilice, fenomenul este analog; dar în cazul acestor liganzi este prezentă și o a doua grupare OH aparținînd aminei. Acest fapt explică de ce, de exemplu, banda caracteristică oxidrilului liber apare în jurul valorii de 3400 cm^{-1} atît în spectrul saliciliden-hidroxietilaminei cît și în cazul complexului $SnCl_4(SHEA)_2$ (fig. 2).

propusă pe baza datelor obținute din spectrele IR și este susținută și de studiul spectrelor electronice.

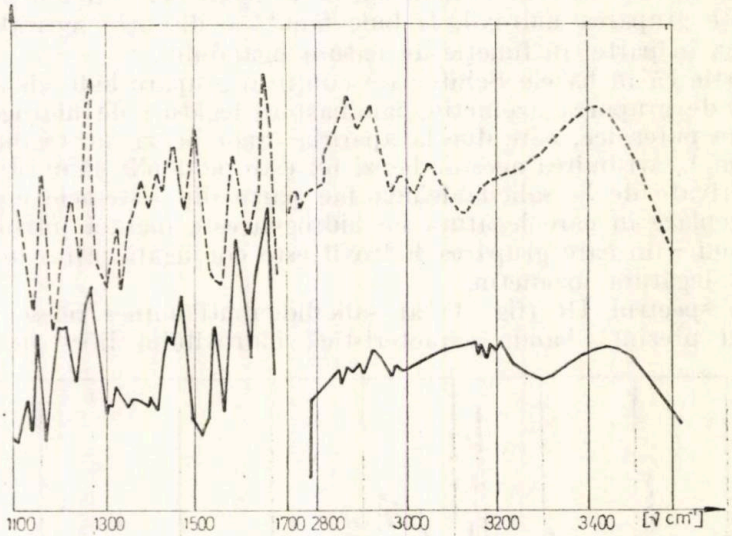


Fig. 2 — Spectre IR ale SHEA (. . .) și $SnCl_4(SHEA)_2$ (—)

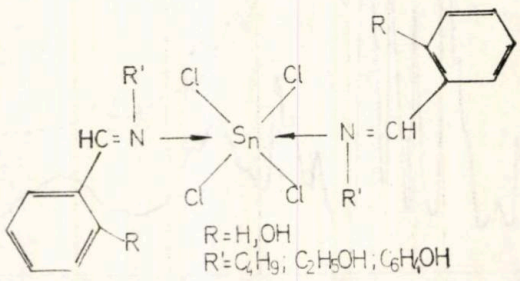


Fig. 3 — Formula propusă pentru compușii $SnCl_4(SBA)_2$

Complecșii de tipul $SnCl_4(SB)_2$ prezintă benzi de absorbție în ultraviolet și vizibil, caracteristice ligandului. În tabelul 4 sînt date maximele de absorbție pentru liganzi și complecșii corespunzători în domeniul 240—700 mn.

Tabelul 4

Maxime de absorbți e în UV și vizibil

Ligand compus	Maxime de absorbție (λ în nm)
$C_{11}H_{15}N$	270, 335, 310—390
$SnCl_4(C_{11}H_{15}N)_2$	285, 380, 400
$C_{11}H_{15}NO$	250, 320, 380—400
$SnCl_4(C_{11}H_1{}'NO)_2$	265, 400, 450—470
$C_9H_{11}NO_2$	253, 310, 385—410
$SnCl_4(C_9H_{11}NO_2)_2$	265, 340—350
$C_{13}H_{11}NO_2$	240—250, 280—300, 370—380
$SnCl_4(C_{13}H_{11}NO_2)_2$	250—260, 330, 380, 410—420

Spectrele bazelor Schiff derivate de la alchilamine, determinate în alcool metilic, prezintă benzi puternice de absorbție în domeniul 250——270 nm și 300—335 nm, iar în vizibil benzi mai slabe în jur de 400 nm. Același lucru se observă și în spectrul electronic determinat în reflexie pentru saliciliden-aminofenol.

Cele două benzi din ultraviolet, în acord cu datele din literatură pot fi atribuite ciclului benzonic al aldehidei aromatice și respectiv legăturii din gruparea azometin conjugată cu un ciclu benzenic.

Spectrele în ultraviolet și vizibil ale complecșilor tetraclorurii de staniu cu bazele Schiff corespunzătoare s-au determinat în reflexie din cauza insolubilității în solvenți organici. Date fiind condițiile diferite în care s-au determinat spectrele electronice ale bazelor Schiff și complecșilor respectivi, nu s-au putut face aprecieri cantitative asupra intensității benzilor.

În spectrele electronice ale complecșilor se observă deplasări ale benzilor din ultraviolet spre lungimi de undă mai mari. Trebuie remarcată deplasarea puternică a benzii din domeniul 310—335 nm cu valori cuprinse între 40—80 nm în complecșii respectivi. Se poate admite că efectul bathocrom în complecșii cu tetraclorură de staniu se datorează implicării dubletului neparticipant al atomului de azot azometinic într-o legătură donor-acceptor cu atomul metalic. Aceste considerații vin în sprijinul formulării date, complecșilor moleculari obținuți, pe baza datelor spectrale în IR.

BIBLIOGRAFIE

1. *N. S. Biradar, V. H. Kulkarni*, J. Inorg. Nucl. Chem. *33*(8), 245 (1971)
2. *O. P. Singh, J. P. Tandon*, Monatsh. Chem. *107*(5), 1235 (1976)
3. *N. S. Birardar, V. H. Kulkarni*, Indian J. Chem. *9*(12), 1410 (1971)
4. *D. Negoiu, A. Kriza*, Anal. Univ. București *20*(1), 39 (1971)
5. *D. Negoiu, A. Kriza*, Anal. Univ. București *19*(2), 113 (1969)

6. *D. Negoiu, A. Kriza,* Anal. Univ. Bucureşti *19*(1), 31 (1970)
7. *A. Kriza, M. Nasta,* Rev. Roum. Chem. *23*(8), 1267 (1978)
8. *A. Kriza, M. Nasta,* Rev. Roum. Chem. *26*(5), 693 (1981)

Composés de l'étain (IV) avec des bases de Schiff

On a obtenu 4 nouveaux composés de l'étain (IV) par réactions du tétrachlorure d'étain et des bases de Schiff. On a déterminé les spectres IR, UV et visible des ligands et des complexes. A partir des dates analytiques et spectrales on a proposé des formules pour les composés synthétisés. On peut conclure qu'en maintenant constantes les conditions de synthèse, les composes obtenus sont du type des complexes moléculaires n'importe la nature du ligand (base de Schiff mono-, di-, ou tri-denté).

C.Z. :66.095.7 :661.666

COMBINAȚII COMPLEXE CU LEGĂTURI C — Pd ← As

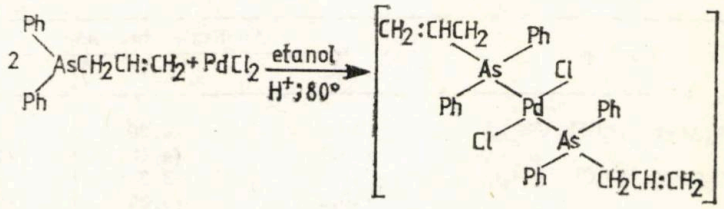
V. ȘERBAN, ILEANA ȘERBAN *

La cald și în mediu slab acid paladiul (II) formează cu alilarsina (L) combinații complexe de forma $[PdCl_2L_2]$ și $[Pd_2Cl_4L_2]$ în care L se coordinează la atomul metalic numai prin atomul de arsen. În metanol, la rece și în prezență de carbonat de sodiu, ionul $[PdCl_4]^{2-}$ formează compusul $[Pd_2Cl_2L_2]$ în care L este coordinat atît prin atomul de arsen cît și prin atomul de carbon propilic terminal (legătură σ C— —Pd). Din $PdCl_2$ și L în benzen rece se obține $[PdCl_2L]$ în care L este de asemenea dicoordinat, dar prin atomul de arsen și dubla legătură C=C a radicalului alil.

În literatură sînt descrise combinații complexe conținînd fie legătura C — Pd ← As, fie legătura $\begin{matrix} C \\ \| \\ C \end{matrix} \rightarrow Pd \leftarrow As$. Nu sînt însă descrise combinații în care atomii de carbon și arsen legați de atomul de paladiu să aparțină aceleiași molecule. Pentru a analiza posibilitatea formării legăturilor C — Pd ← As s-a preparat alildifenilarsina $(C_6H_5)_2AsCH_2CH : CH_2$ și s-a studiat sistemul $PdCl_2$ — arsină terțiară în diverse condiții.

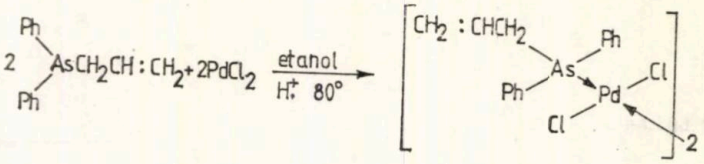
Rezultate și discuții

La cald, în acetonă sau alcool etilic, soluția apoasă, slab acidă, de clorură de paladiu(II) formează cu alildifenilarsina compușii : dicloro bis (alildifenilarsino) dipaladiu (II) $[PdCl_2(Ph_2As—CH_2CH : CH_2)_2]$ (I) și di-μ-cloro dicloro bis(alildifenilarsino)dipaladiu(II) $[Pd_2Cl_4(Ph_2As\ CH_2CH : CH_2)_2]$ (II). Compusul mononuclear se obține la raportul molar $PdCl_2$: arsină = 1 : 2, iar compusul binuclear, la raportul molar $PdCl_2$: arsină = 1 : 1. În condițiile acestor reacții arsina terțiară se leagă de atomul metalic numai prin atomul de arsen :



(I)

* Șef lucrări dr. ; Șef. lucrări dr., catedra Chimie anorganică



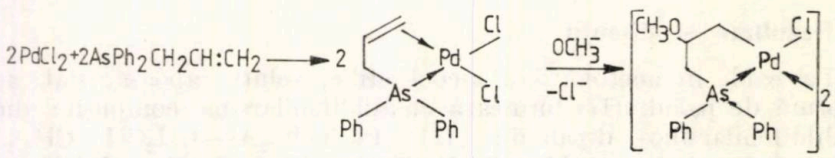
(II)

În spectrul de absorbţie în infraroşu al compuşilor (I) şi (II) se pune în evidenţă banda de vibraţie $\nu_{C=C}$ la aceeaşi valoare a frecvenţei ca în arsina liberă (1670 cm^{-1}) (1,2).

Compuşii (I) şi (II) sînt pulberi cristaline de culoare galben-pal, respectiv galben-brun ,stabile în aer şi avînd, foarte probabil, structura trans, ca de altfel toate combinaţiile complexe ale paladiului (II) cu arsine terţiare de tipurile $[PdX_2L_2]$, respectiv $[Pd_2X_4L_2]$ (3).

În alcool metilic la rece (— 10°—0°) şi în prezenţă de carbonat de sodiu, ionul $[PdCl_4]^{2-}$ formează cu alildifenilarsină un compus galben-pal cu punct de topire 165°. Analiza chimică corespunde compusului di-μ-cloro bis(2-metoxi-3,3-difenilarsinopropil) dipaladiu(II) $[Pd_2Cl_2(AsPh_2CH_2CHOCH_3CH_2)_2]$ (III). În spectrul de absorbţie în infraroşu nu se mai pune în evidenţă banda de la 1670 cm^{-1} corespunzătoare vibraţiei $\nu_{C=C}$ dar apare o bandă nouă la 460 cm^{-1} corespunzătoare frecvenţei benzii de vibraţie ν_{Pd-C}, precum şi alte două benzi la 2810 şi 1095 cm^{-1} corespunzătoare vibraţiei grupării $-OCH_3$.

Această reacţie de „oxipaladare" decurge prin adiţia nucleofilă a ionului alcoxidic OR^- la legătura η Pd ← || din complexul η-olefinic (IV) separat în alte condiţii:



(III)

Date analitice şi fizice ale combinaţiilor

Nr. crt.	Compusul	Analiza elementară		
		%C	%H	%Pd
1.	$[PdCl_2(AsPh_2CH_2CH:CH_2)_2]$	50,5 (50,19)	4,20 (4,18)	14,2 (14,80)
2.	$[Pd_2Cl_4(AsPh_2CH_2CH:CH_2)_2]$	41,0 (40,25)	3,35) (3,35)	23,1 (23,79)
3.	$[Pd_2Cl_2(AsPh_2CH_2CHOCH_3CH_2)_2]$	45,4 (44,98)	4,00 (4,21)	35,0 (24,93)
4.	$[PdCl_2(AsPh_2CH_2CH:CH_2)]$	41,0 (40,25)	3,54 (3,38)	24,1 (23,81)

Reacții asemănătoare au fost descrise de Cope și col. pentru dimetilalilamină(4), de Kasahara și colab. pentru 2-vinilpiridină (5) și de Takashashi și colab. pentru alilsulfuri (6).

Agitînd suspensia de clorură de paladiu(II) în benzen în prezență de alildifenilarsină rezultă după cîteva zile o soluție de culoare roșie din care, la evaporare în vid, se separă un clei roșu închis. La recristalizare din benzen-heptan se obține o pulbere roșie cu punct de topire 196°, stabilă în aer cîteva săptămîni. Structura compusului dicloro alildifenilarsino paladiu(II) [$PdCl_2(AsPh_2CH_2CH : CH_2]$ (IV) astfel format a fost stabilită din spectrul său de absorbție în infraroșu. În acord cu modelul Dewar-Chatt-Duncanson al tipului de legătură în complecșii η^2-olefinici, ordinul legăturii C=C va scădea la coordinare datorită deplasării de sarcină din orbitalii moleculari π ai legăturii olefinice în orbitalii π^* de antilegătură ai metalului. Într-adevăr, frecvența benzii de vibrație $\nu_{C=C}$ scade de la 1670 cm^{-1} la 1590 cm^{-1}, așa cum s-a observat și în cazul altor compuși η^2-olefinici ai paladiului.

Toți compușii descriși în această lucrare sînt neelectroliți în nitrometan sau acetonă. Compoziția chimică și unele caracteristici ale acestor compuși sînt date în tabelul 1.

Parte experimentală

Alildifenilarsina a fost preparată după metode descrise în literatură (7). Pentru sinteza combinațiilor complexe s-au folosit solvenți „Reactivul" de calitate p.a. fără alte purificări. Spectrele de absorbție în infraroșu s-au înregistrat cu aparate „Specord 75" în cloroform sau în pastilă de bromură de potasiu. Conductivitatea electrică s-a măsurat cu ajutorul unui aparat „Radelkis". Masele moleculare s-au determinat crioscopic în benzen.

I). — *Dicloro bis(alildifenilarsino)paladiu (II)*. Soluția obținută prin dizolvarea a 0,5 g (2,82 mmol) clorură de paladiu (II) anhidră în 5 ml apă la care s-au adăugat 5 picături acid clorhidric concentrat s-a tratat cu soluția de difenilarsină (1,5g, 5,64 mmol) în 25 ml alcool etilic. S-a refluxat o jumătate de oră; după răcire s-a filtrat. S-a recristalizat din acetonă. Randament 96%.

Tabelul 1

complexe ale paladiului(II) cu alildifenilarsina

Culoare	p.t. (°C)	Masa moleculară	Conductiv. (Ω cm^2mol^{-1})	Benzi I.R. (cm^{-1})
galben-pal	270—2	740 (717,14)	3,6	1670
galben-brun	250—2	900 (894,44)	2,1	1670
galben	165—7	830 (853,59)	4,0	460, 2810, 1095
galben-bordeaux	196—8	465 (447,2)	2,2	1590

II). — *Dicloro-μ-dicloro bis(alildifenilarsino)dipaladiu(II)*. S-a preparat în aceleaşi condiţii ca derivatul mononuclear dar cu 2,82 mmol arsină terţiară pentru 2,82 mmoli clorură de paladiu(II). Randament 92%.

III). — *Di-μ-cloro bis(2-metoxi-3,3-difenilarsinopropil) dipaladiu(II)*. La soluţia metanolică de cloropaladat(II) de sodiu preparată din 0,5g (2,82 mmol) $PdCl_2$, 0,34 g (5,80 mmol) clorură de sodiu în 20 ml metanol, s-au adăugat 0,8g (3 mmol) alildifenilarsină şi 0,14 g (1,56 mmol) carbonat de sodiu anhidru. Reacţia s-a efectuat pe baie de gheaţă şi sare într-un flacon închis, agitîndu-se timp de două ore. S-au adăugat apoi 100 ml apă rece şi 20 ml cloroform. Extractul cloroformic s-a evaporat la vid obţinîndu-se un clei roşu care la tratare cu alcool metilic trece în pulbere galbenă. Randament 70%.

IV). — *Dicloro alildifenilarsino paladiu(II)*. Suspensia de clorură de paladiu(II) (0,5g 2,82 mmol) în 40 ml benzen s-a agitat cu 0.8 g (3 mmol) alildifenilarsină într-un flacon închis, la temperatura camerei pînă cînd toată clorura de paladiu solidă a reacţionat. Soluţia roşie s-a evaporat la vid pînă la formarea unei mase sticloase roşu-închis. S-a reluat de trei ori cu cîte 20 ml benzen evaporîndu-se de fiecare dată la sec în vid. La o ultimă tratare cu benzen se obţine o pulbere roşu-bordeaux cu p.t. 195°. Randament 46%.

BIBLIOGRAFIE

1. *H. P. Fritz, C. G. Kreiter*, Chem. Ber., *96*, 1672(1973)
2. *D. B. Powell, N. Sheppard*, Spectrochim. Acta *13*, 69(1958)
3. *D. T. Clark, K. B. Dillon, H. R. Thomas, T. C. Waddington*, J. Chem. Soc. Dalton 250(1979).
4. *A. C. Cope, J. M. Kliegman, E. C. Friedrich*, J. Amer. Chem. Soc., *89*, 287(1967).
5. *A. Kasahara, K. Tanaka, T. Izumi*, Bul. Chem. Soc. Jap., *42*, 1702 (1969).
6. *Y. Takahashi, A. Tokuda, S. Sakai, Y. Ishi*, J. Organometal. Chem., *35*(2), 415(1972).
7. *L. Horner, S. Samaan*, Phosphorus, 4, 1(1974).

Composés de coordination aux liaisons C—Pd←As

Au chaud et en milieu acide le palladium donne à la diphenylallylarsine (L) des composés de coordination des types $[PdCl_2L_2]$ et $[Pd_2Cl_4L_2]$ dans lesquels L est lié à l'atome métallique uniquement par l'atome As. En méthanol, au frais et en présence du carbonate de sodium, l'ion $[PdCl_4]^{2-}$ et L donnent $[PdCl_2L_2]$. Cette fois-ci L est coordiné tant par l'arsenic que par l'atome C propylique terminal (liaison σ C—Pd). En benzène frais $PdCl_2$ et L donnent $[PdCl_2L]$ dans lequel L est toujours bidentate mais par As et la double liaison C=C du groupe allyle.

C.Z. 541.135.3 :661.876.28

OBȚINEREA PE CALE ELECTROLITICĂ A CROMATULUI DE PLUMB

MARIA CONSTANTINESCU, ELENA TĂTAR-MOISESCU, OLGA IULIAN, I. TRUȘCĂ *

S-a studiat prepararea cromatului de plumb pe cale electrochimică, din trei electroliți diferiți. Densitatea de curent, temperatura soluției, durata electrolizei, compoziția soluției și a anozilor influențează puternic randamentul de curent și consumul specific de energie electrică.

Cromatul de plumb se numără printre pigmenții cei mai prețuiți, datorită calităților sale și anume : gamă largă de nuanțe, putere mare de acoperire, compatibilitate cu toți lianții, stabilitate termică, rezistență bună față de apă, uleiuri, solvenți. Se utilizează ca pigment în acoperirile peliculogene pentru protecția metalelor, precum și ca adaos în emailuri, cerneluri, materiale plastice și elastomeri [1].

Calea chimică de obținere a cromatului de plumb are la bază reacția dintre o sare de plumb și un carbonat sau bicarbonat alcalin în soluție apoasă. Este însă un procedeu complex, laborios, avînd un număr mare de faze, iar produsul final prezintă un conținut de pînă la 2% impurități (litargă, sare bazică nereacționată etc.). Aceste impurități au o acțiune nefavorabilă asupra culorii și a rezistenței sale la lumină.

În literatura de specialitate sînt prezentate cîteva încercări de preparare a cromatului de plumb pe cale electrochimică dar randamentele obținute sînt mici, astfel că aceste studii nu pot sta la baza unei metode de preparare industrială a produsului [2, 3].

În prezenta lucrare sînt expuse studiile întreprinse pentru obținerea electrochimică a cromatului de plumb din trei electroliți diferiți, stabilindu-se modul în care influențează diferiți factori asupra randamentului de curent și a consumului specific de energie electrică pentru determinarea condițiilor optime, în vederea elaborării unui procedeu avantajos de obținere industrială a acestui valoros pigment.

Metoda de lucru și aparatura. S-a lucrat cu un montaj obișnuit de electroliză. Celula de electroliză a fost confecționată din sticlă rezistentă la temperatură și a fost introdusă în baia unui termostat pentru menținerea temperaturii la valoare constantă cu o aproximație de $\pm$ 2°C. Ca electroliți s-au utilizat soluții de bicromat, cromat și carbonat de sodiu cu adaos de clorat de potasiu, preparați din reactivi chimic puri și apă distilată. Pentru primii doi electroliți, ambii electrozi au fost confecțio-

* Șef lucrări dr. ing.; Dr. ing.; Șef lucrări dr. ing., catedra Chimie fizică; Ing., Combinatul chimic Giurgiu

nați din plumb de puritate 99,99%, urmărindu-se reducerea bicromatului pe catod, dizolvarea anodică a plumbului și precipitarea cromatului de plumb. În cazul electrolitului pe bază de carbonat alcalin s-a lucrat cu catod de plumb de aceeași puritate și cu anod de ferocrom cu conținut diferit de crom (4 sorturi de ferocrom). Acest electrolit a fost propus avînd în vedere studiile întreprinse anterior [4, 5] pentru obținerea bicromaților alcalini.

Anodul dublu de ferocrom și de plumb se dizolvă, în soluție se formează cromat de plumb, iar fierul precipită sub formă de hidroxid feric și se depune la fundul celulei de electroliză. Concomitent, la anod se degajă mici cantități de oxigen. Anionul bicromat, care eventual s-ar forma la dizolvarea ferocromului este redus catodic la cromat.

După electroliză, soluția a fost tratată cu soluție 0,05 N hidroxid de potasiu pentru dizolvarea precipitatului de cromat de plumb care se poate depune în timpul electrolizei. În cazul electrolitului de carbonat de sodiu, soluția este apoi încălzită la fierbere pentru ca eventualele particule de hidroxid feric în stare coloidală din soluție să coaguleze. Apoi, soluția este filtrată pentru separarea eventualelor impurități depuse la fundul băii în urma electrolizei și a hidroxidului feric, format în cazul utilizării unui anod de ferocrom.

Pentru stabilirea compoziției și aflarea cantității de cromat de plumb obținută s-a utilizat metoda spectrofotometrică. S-a folosit un spectrofotometru Karl Zeiss VSU 1 echipat pentru absorbție.

Rezultate experimentale. Pentru stabilirea condițiilor optime de obținere a cromatului de plumb pe cale electrolitică s-a urmărit influența naturii electrolitului, a compoziției electrozilor și a regimului de lucru (densitate de curent, temperatură, timp de electroliză) asupra randamentului de curent și a consumului specific de energie electrică.

1. *Natura electrolitului.* În vederea obținerii cromatului de plumb au fost testați trei electroliți a căror compoziție este prezentată în tabelul 1.

Tabelul 1

Electroliții testați și caracteristicile lor

Electrolit	Componenți	pH	Catod	Anod
I	$Na_2Cr_2O_7$ $NaClO_3$	slab acid	Pb	Pb
II	Na_2CrO_4 $Na\ ClO_3$	neutru	Pb	Pb
III	Na_2CO_3 $NaClO_3$	11	Pb	Pb-Ferocrom

Utilizarea electroliților I și II presupune o etapă inițială de obținere a cromaților și bicromaților alcalini. În etapa a doua bicromatul (electrolitul I) este redus catodic la cromat. În cazul electrolitului II etapa a doua

o constituie precipitarea cromatului de plumb obținut în urma reacției dintre cromatul alcalin și plumbul dizolvat anodic.

În cazul electrolitului III s-a urmărit reducerea fazelor de lucru, obținînd direct cromatul de plumb prin dizolvarea concomitentă a ferocromului și a plumbului.

Într-o lucrare precedentă [5] a fost prezentată posibilitatea obținerii bicromaților și cromaților alcalini prin dizolvarea ferocromului în electroliți concentrați de hidroxid sau carbonat. Se lucra cu soluții concentrate pentru ca sarea formată să se dizolve.

În cazul prezentului studiu, concentrația mare de carbonat alcalin a favorizat precipitarea plumbului dizolvat anodic sub formă de carbonat bazic. De aceea, s-au utilizat soluții diluate de carbonat de sodiu (1,5%).

Toți trei electroliții conțin clorat de sodiu, component care asigură dizolvarea inițială a plumbului, urmînd ca precipitarea cromatului să se facă în soluție pentru a nu se obține un depozit aderent pe electrod, fapt care ar conduce la pasivarea rapidă a anodului. Pentru a se obține un efect maxim de reducere a posibilității de formare a precipitatului trebuie să se aleagă un raport convenabil între cei doi componenți ai băilor electrolitice. În acest scop au fost testați electroliți în care s-a variat raportul clorat de sodiu-cel de al doilea component. Dependența randamentului de curent pentru procesul de preparare electrochimică a cromatului de plumb de raportul componenților băii este prezentată în figura 1. Pentru electrolitul I și II s-a lucrat cu densitatea de curent de 1 A/dm^2 iar pentru electrolitul trei s-au folosit 5 A/dm^2. Densitățile aplicate diferențiat celor trei electroliți au fost determinate prin teste experimentale. Astfel, electrolitul I și II avînd un conținut mic de ioni bicromat și cromat prezintă pericolul ca la densități mari de curent să se instaleze rapid polarizarea de concentrație și randamentul să scadă la valori neglijabile, după un interval scurt de electroliză. În cazul electrolitului III nu se poate lucra cu densități mici de curent deoarece, din cauza pasivării ferocromului este necesară o energie mare de activare pentru procesul dizolvării anodice. S-a folosit un anod de ferocrom cu un conținut de 79,2% crom. În toate cazurile, pentru toți electroliții, temperatura la care s-a desfășurat electroliza a fost de 40°C.

Din figura 1 se observă o scădere apreciabilă a cantității de cromat de plumb formată odată cu micșorarea cantității de clorat de sodiu în favoarea bicromatului, cromatului sau carbonatului alcalin. Cele mai bune rezultate pentru toți cei trei electroliți se obțin în intervalul de valori de 3,5—5,5 al raportului amintit, cînd randamentul de curent atinge valori de 58,0—67,7%. În cazul electrolitului I maximul curbei este deplasat spre valori mai mari ale raportului componenților (5) comparativ cu ceilalți doi electroliți.

Se recomandă utilizarea electrolitului III, care permite obținerea unor cantități mari de cromat într-o singură fază.

2. *Natura anodului de ferocrom.* Influența naturii anodului a fost testată numai în cazul electrolitului III, folosind anozi de ferocrom cu conținut diferit de crom (tabelul 2).

Cinetica dizolvării anodice a ferocromului este complexă. Cromul trece în soluție sub formă de ioni de diferite grade de oxidare. Raportul

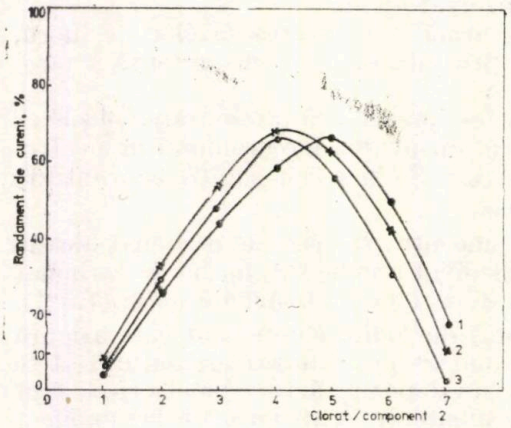


Fig. 1 — Dependența randamentului de curent de raportul componenților băii (clorat de sodiu/cel de al doilea component) pentru prepararea electrolitică a cromatului de plumb.
1 — electrolit I; 2 — electrolit II; 3 — electrolit III.

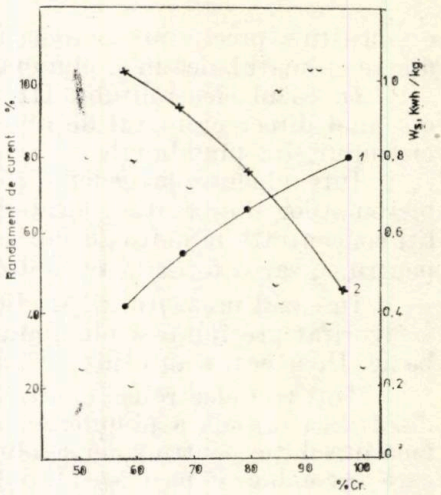


Fig. 2 — Influența conținutului de crom a ferocromului asupra randamentului de curent și a consumului specific de energie electrică pentru prepararea cromatului din electrolitul III.
1 — curba randamentului de curent;
2 — curba consumului specific de energie electrică.

Tabelul 2

Compoziția anozilor de ferocrom

Anod	Compoziție, %			
	Cr	Fe	Si	C
1	58,7	39,5	1,3	0,5
2	68,5	29,8	1,2	0,5
3	79,2	19,6	1,0	0,2
4	97,7	2,1	0,1	0,1

în care se găsesc concentrațiile ionilor de valențe diferite este determinat de echilibrul reacției de oxido-reducere pentru valoarea corespunzătoare de potențial.

Procesul de bază care are loc la anod îl constituie dizolvarea cromului, fierului și a plumbului. Anozii de ferocrom, cu mici impurități de siliciu și carbon se dizolvă, cromații și bicromații formați se acumulează în soluție și împreună cu plumbul dizolvat anodic formează cromatul de plumb, iar fierul precipită sub formă de hidroxid feric. Concomitent se degajă mici cantități de oxigen.

Din analiza rezultatelor determinărilor efectuate la densitatea de curent de 5 A/dm² la temperatura de 40°C și o durată a electrolizei de o oră se observă că randamentul de curent crește odată cu creșterea procentului de crom în aliaj (fig. 2). Astfel, mărind conținutul de crom în aliaj

de la 58,7% la 79,2% se obține o creștere a randamentului de curent cu aproape 25%, iar pentru un anod ce conține 97,7% crom creșterea este de 38,4%. Totuși, anozii cu conținut înalt de ferocrom sînt mai scumpi și mai dificil de prelucrat, astfel că un conținut de 70—80% crom este satisfăcător.

Din figura 2 se observă scăderea consumurilor specifice de energie electrică odată cu utilizarea unui anod mai bogat în crom. Astfel, la creșterea conținutului în crom a anodului de la 58,7% la 79,2% consumul de energie electrică pentru un kilogram de cromat de plumb scade de 1,2 kWh/kg la 0,76 kWh/kg. Această comportare se datorește pe de o parte, creșterii cantității de cromat obținută cu același consum de energie electrică, iar pe de altă parte faptului, că la un conținut mai mic în crom al anodului, aceasta se acoperă cu un strat pasivant de hidroxid feric.

3. *Densitatea de curent.* Pentru a stabili influența acestui parametru asupra procesului de obținere a cromatului de plumb s-au efectuat electrolize cu durata de o oră, la temperatura de 40°C, menținînd un raport al componenților băii egal cu 4. Pentru electrolitul I și II intervalul de densități de curent a fost de la 0,2 A/dm² la 1,6 A/dm². Rezultatele determinărilor sînt prezentate în figura 3. Din analiza lor se observă o creștere a randamentului cu creșterea densității de curent pînă la o valoare de 1 A/dm² după care are loc o scădere a acestui indicator, efect pus pe seama apariției polarizației de concentrație la electrozi, la densități de curent mari. De asemenea, se observă o creștere lentă a consumului specific de energie electrică pe unitate de produs, ca efect al celor două influențe ce se manifestă : creșterea intensității care produce creșterea energiei consumate și modificarea randamentului de curent.

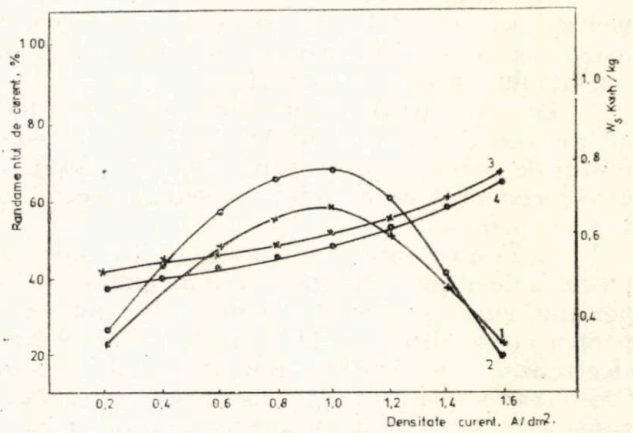


Fig. 3 — Variația randamentului de curent și a consumului specific de energie electrică cu densitatea de curent : 1 — curba randamentului de curent pentru electrolitul I; 2 — curba randamentului de curent pentru electrolitul II; 3 — curba consumului specific de energie pentru electrolitul I; 4 — curba consumului specific de energie pentru electrolitul II.

În cazul electrolitului III s-a utilizat un anod de ferocrom cu 79,2% crom, iar densitatea de curent s-a variat în intervalul 1—8 A/dm² (figura 4). Aceeași comportare se observă și pentru acest electrolit, maximul curbei randament/densitate de curent aflîndu-se la o valoare de 5 A/dm². Creșterea randamentului de curent cu densitatea de curent se datorește în cest caz intensificării dizolvării ferocromului și a plumbului, pe seama

scăderii supratensiunii de dizolvare a acestor materiale metalice. Pe de altă parte pelicula pasivantă pe anod este din ce în ce mai slab aderentă, tinzînd să nu se mai formeze. Pe de altă parte, la densități mici de curent cantitatea de ioni cromat este mică, din cauza predominării procesului de formare a ionilor trivalenți de crom.

La densități de curent mai mari de 5 A/dm² se obține o scădere a randamentului, explicată prin micșorarea considerabilă a supratensiunii

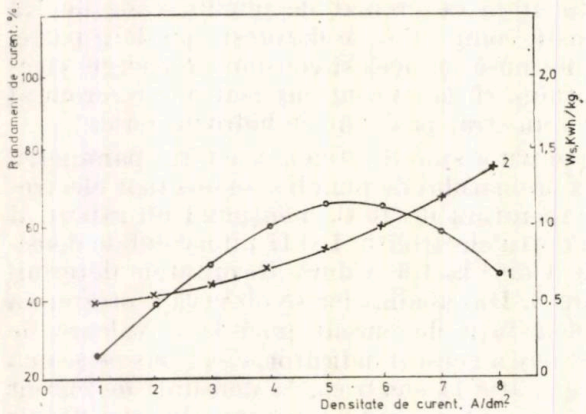


Fig. 4. — Variația randamentului de curent și a consumului specific de energie electrică cu densitatea de curent pentru electrolitul III. 1 — randamentul de curent; 2 — consumul specific.

de descărcare a ionilor hidroxil, procesul anodic preferențial fiind degajarea anodică a oxigenului pe metalele acoperite cu un strat pasivant de oxid.

Se recomandă deci să se lucreze cu densitățile de curent de 1 A/dm² pentru electrolitul I și II și de 5 A/dm² pentru electrolitul III. Valori mai mari ale densității de curent duc la micșorarea randamentului și a consumului specific de energie electrică.

La densități de curent optime se obțin în toate trei cazurile randamente bune, în intervalul 58,5—67,7 și un consum de energie electrică destul de redus, cuprins între 0,58—0,76 kWh/kg cromat de plumb, fapt care recomandă ca rentabil procedeul electrolitic de preparare a acestui valoros pigment.

4. *Temperatura*. Pentru a stabili temperatura la care este favorizat procesul de obținere a cromatului de plumb s-a lucrat în intervalul de temperatură cuprins între 20°C și 80°C, utilizînd densități de curent de 1 A/dm² pentru electrolitul I și II și de 5 A/dm² pentru electrolitul III. Durata electrolizei a fost de o oră. Rezultatele obținute sînt prezentate în figura 5. Creșterea temperaturii duce la mărirea vitezei de reacție, a vitezei de difuziune a ionilor formați în imediata apropiere a suprafeței anodului și deci la întîrzierea apariției polarizației sau a stării pasive. Valorile maxime pentru randamentul de curent se obțin în intervalul de temperaturi 40—65°C. La temperaturi peste 50°C se obține o scădere a randamentului de curent. Această scădere este totuși mică, de aproximativ 5% pe intervalul 50—80°C. Pentru electrolitul III temperatura optimă este de 40°C, după care are loc o scădere mai accentuată a randamentului de curent (de 6%) în intervalul 40—80°C. Această comportare se explică prin aceea că temperatura ușurează procesul competitiv de degajare anodică a oxigenului

și odată cu aceasta are loc oxidarea suprfeței anodului. În plus, în cazul electrolitului III, la temperaturi mai mari de 40°C anodul de ferocrom se acoperă cu un strat brun de hidroxid feric, care constituie o barieră pentru procesul de dizolvare anodică a aliajului.

Creșterea temperaturii duce la scăderea consumului specific de energie electrică datorită micșorării tensiunii la bornele celulei de electroliză,

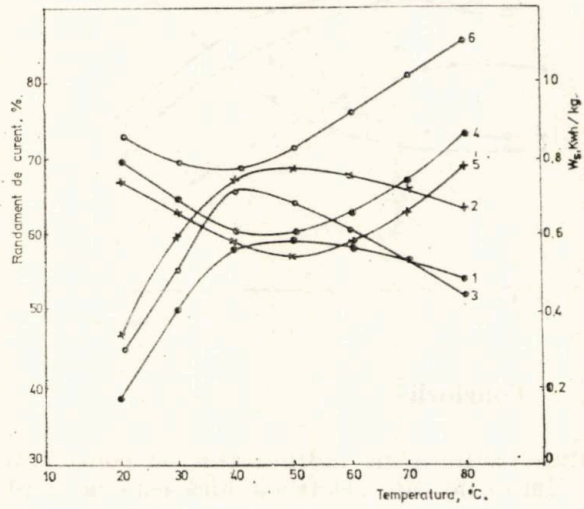


Fig. 5 — Influența temperaturii electrolitului asupra randamentului de curent și a consumului specific de energie electrică la prepararea cromatului de plumb; 1 — randamentul de curent pentru electrolitul I; 2 — randamentul de curent pentru electrolitul II; 3 — randamentul de curent pentru electrolitul III; 4 — consumul specific de energie pentru electrolitul I; 5 — consumul specific de energie electrică pentru electrolitul II; 6 — consumul specific de energie electrică pentru electrolitul III.

pe seama creșterii conductibilității soluției de electrolit. Creșterea acestui parametru peste temperaturile de 40—50°C se datorește exclusiv scăderii randamentului de curent.

Trebuie găsit un compromis între scăderea consumului specific de energie electrică odată cu creșterea temperaturii și consumul suplimentar de energie, necesar menținerii temperaturii ridicate a electrolitului în timpul lucrului.

5. *Timpul de electroliză.* Au fost efectuate electrolize cu durata de 0,25; 0,5; 1; 2; 2,5 și 3 ore iar rezultatele sînt expuse în figura 6. Din analiza lor se observă că într-un interval de o oră de electroliză pentru electrolitul I și II și de 2 ore pentru electrolitul III valorile randamentului de curent și a consumului specific de energie electrică sînt constante, după care se manifestă o scădere a randamentului și o creștere a consumului specific de energie electrică în timp. La primii electroliți această comportare se explică prin apariția polarizației de concentrație, datorită sărăcirii electrolitului în ioni bicromat sau cromat. În cazul electrolitului III la mărirea duratei de electroliză anodul dublu de ferocrom și de plumb se pasivează, reducîndu-se considerabil viteza de dizolvare a anodului.

Variațiile randamentului și consumului de energie electrică sînt mai mari în cazul primilor electroliți (cu 22% respectiv 20,5%) și mai mici pentru cel de al treilea electrolit și anume o scădere de 12,5% pentru intervalul de timp 0,25—3 ore.

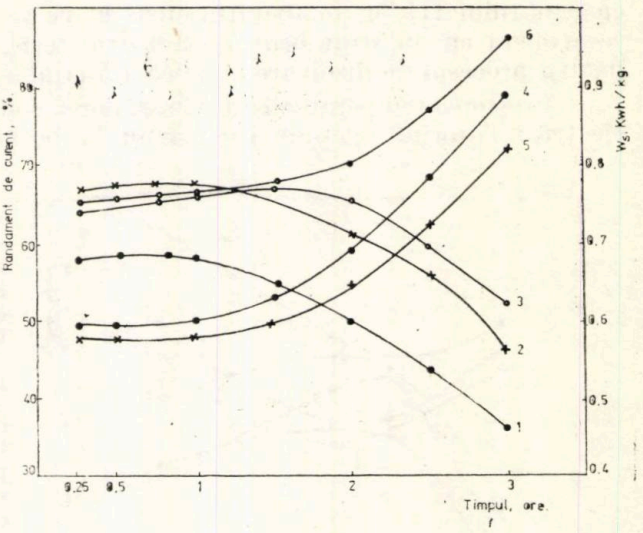


Fig. 6. — Variația randamentului de curent și a consumului specific de energie electrică cu durata electrolizei: 1 — randamentul de curent pentru electrolitul I; 2—randamentul de curent pentru electrolitul II; 3 — randamentul de curent pentru electrolitul III; 4—consumul specific de energie electrică pentru electrolitul 1; 5—consumul specific de energie electrică pentru electrolitul II; 6—consumul specific de energie electrică pentru electrolitul III

Concluzii

Rezultatele experimentale obținute ne îndreptățesc să considerăm că obținerea cromatului de plumb pe cale electrochimică este pe deplin realizabilă.

Randamentul de curent este cuprins între 58,5% și 67,7% pentru temperatura de 40°C și durata electrolizei de o oră, lucrînd cu un raport clorat de sodiu/cromat, bicromat sau carbonat egal cu aproximativ 4.

Din studiile efectuate se poate recomanda un procedeu de obținere a cromatului de plumb într-o singură fază, prin dezvoltarea anodică concomitentă a ferocromului și a plumbului cu un randament de 66—67% și un consum redus de energie electrică.

BIBLIOGRAFIE

1. *N. Orban*, Pigmenți anorganici pentru lacuri, vopsele și cerneluri, Ed. Tehnică, București 1974
2. *P. I. Agladze, T. V., Ionatamașvili*, J. Prikl. Him. 29, 1956, p. 1365
3. *J. Besson, W. Schatzer*, Ann. Univ. Saraviensis 4, 1955, p. 67
4. *M. Constantinescu*, Rev. Chim. 27, nr. 1, 1976, p. 25
5. *M. Constantinescu*, Rev. Chim. 28, nr. 4, 1977, p. 357

La préparation électrolytique du chromate de plomb

On a étudié la préparation du chromate de plomb par une méthode électrochimique, dans trois différents électrolytes. La densité du courant, la température de la solution, la durée de l'électrolyse, la composition de la solution et les anodes ont une influence puissante sur le rendement du courant et sur le consommation spécifique de l'énergie électrique.

C.Z. : 66.095.26 :678.743 :66.097

RING-OPENING POLYMERIZATION OF CYCLO-OLEFINE II. THE ACTIVATIOR IN THE CATALYTIC SYSTEM

CHEN DEQUAN, HU BINGYONG, C. OPRESCU MARGARETA TOMESCU, GH. HUBCA, M. DIMONIE*

Effects of the activators in the catalytic system used for ring-opening polymerization of cyclopentene were investigated. The activators reported in the literature were classified.

In 1957, H.S. Eleuterio [1] realized for the first ring-opening polymerization of cyclopentene, using homogeneous Mo-catalysts, but activity of the catalyst was poor and conversion was only 4%.

G. Natta et al [2] used successfully the binary homogeneous catalysts consisted of W (or Mo) halides and organo-aluminium compounds for ring-opening polymerization of cyclopentene. G. Dall'Asta et al [4, 5] discovered the activator for this polymerization. They not only obtained a new kind of elastomer with excellent properties, but also made progress in the activity of the catalysts.

Since then, researching works on ring-opening polymerization of cyclopentene have been concentrated mainly on the following four directions : research of efficient catalysts, especially, looking for an efficient activator ; study of the mechanism on ring—opening polymerization ; research the solid properties of the polymer and the relations between the properties and polymerization conditions by physicochemical methods ; development of the application.

In the present paper, we introduce some informations on the first problem. In general, the catalysts of ring-opening ploymerization consist of three components : main catalyst, co-catalyst and activator. As main catalyst, W or Mo halides are used widely, and most of the co-catalysts are organo-aluminium compounds. As for the activators, almost all kind of organic compounds have been tested. In fact, the research of the activators is the key to improve the efficiency of whole catalytic system.

Effects of the activators on the polymerization are not limited to improve activity of the catalysts. They also interfere with molecular weight of the polymer, microstructure of the products and selection of the polymerization solvents and so on.

---

* Ph. D. eng. ; Ph. D. eng., China ; Eng., Întrep. chimică Dudeşti ; Lecturer Ph. D. eng Lecturer Ph. D. eng. ; Prof. Ph. D. eng., Chair of Organic Chemistry

Based on the description of homogeneous catalysts, we try to classify the activators reported in the literatures. Then, we discuss shortly the effects of activators on ring-opening polymerization.

1. The survey of tribasic homogeneous catalysts for the ring-opening polymerization of cyclopentene

In order to compare the tribasic homogeneous catalysts with the binary at the first, the binary homogeneous catalysts are discussed briefly.

1). *The binary homogeneous catalysts*

The binary homogeneous catalysts used by G. Natta et al [2] are consisted of transition metal halides and organo-aluminium compounds. In comparison with heterogeneous catalysts the binary homogeneous catalysts made progress for the improvement of polymerization process, but there are still many shortcomings.

Solubility of the catalysts in polymerization solvent is unsatisfactory and stability of the polymerization system is not good, therefore, reproductibility of tests is poor.

In general, the conversion of monomer is only approximate 21% even after 24 hrs. Obviously, activity of the catalyst is not high enough.

There exist some side reactions during the process of the polymerization, such Friedel-Crafts reaction etc.

There are mor gel in the polymerization products.

These shortcomings described above have obstructed in practice the application of binary catalysts, though they have occupied important position in the theory study.

2). *The tribasic homogeneous catalysts*

It should be noted that „tribasic" has a wide meaning involves three components : halides, oxy-halides, organic and acid salts, and olefin-complex of the transition metal such as W or Mo, which are generally termed „main catalysts". The second components are organo-compounds of I—III group metals or Frieldel-Crafts type halides of the deficient electronic metals, which are generally termed „cocatalysts". The third components, which are added into catalyst system to improve their activities, are „activators".

The tribasic catalyst systems are in practice complicated reaction systems. Their activities are relative with the preparing procedure, which generally can be devided into three methods.

Pre-preparation : the catalyst components are mixed orderly each to give a homogeneous catalyst solution, which then adds into monomer or the monomer solution. Such method as catalyst solution prepared in absence of monomer is called pre-preparation.

Preparation in situ : catalyst components, involving main catalyst cocatalyst and activator, are added orderly into monomer or the mono mer solution, such procedure is named „in situ".

Mixed method : main catalyst and activator is pre-mixed then the resulting catalyst solution mixes with the cocatalyst in the monomer or the monomer solution.

It is possible that the same catalyst components lead different activities, which depends on the methods of catalyst preparation and the aging treatment. On matter which procedure is used, the organometallo-components as cocatalyst are always added last of all, otherwise, activity of the catalyst system would be very poor.

2. Classification of the activators in the tribasic catalyst system for ring-opening polymerization of cyclopentene

A great number of research [6—14] have been made on seeking efficient activators in recent years. Various organo-compounds are tested to use as activators (Table 1).

It can be seen from Table 1 that are many kinds of activators with different structure. Generally speaking, they are the compounds containing oxygen. Here we try to classify them, depending on the basic of functional compounds

1). *Peroxides.* This kind of activators contains —O—O— structure in the molecule such as hydrogen peroxide, sodium peroxide, benzoyl peroxide etc. These activators have medium activate effect and were used at early time, now some more efficient activators have been preferred.

2). *Compounds containing —OH group*

This kind of activators involves alcohol and halogeno-alcohol, cyano-alcohol, phenol and polyhalogeno-phenol. In addition, because the similarity of structure and reaction fashion, we put ethylene oxide derivatives, such as epichlorohydrin in this category.

These activators are very important in practical application and used widely now in the experiments. For example, ethanol, α-chloro-ethanol, α-cyano-ethanol, epichlorohydrin, 2,6-dichlorophenol, 2,3,4,6-tetra-chlorophenol, 2,3,4,5,6-pentachlorophenol etc.

3). *Compounds containing* >C=O *structure*

This kind of activators involves carbon of dioxide, aldehyde, ketone acid, ester, salts of organic acids, acid anhydrid, quinone and their derivatives. They lead medium activate effect for the catalyst system. However, it should be noted that tetrachloroquinone have apparently activate effect, which have attacted researchers attention [3,9,10].

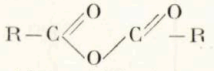
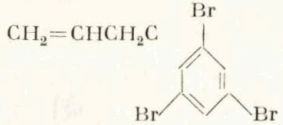
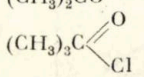
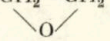
4). *Compounds containing S, N, P, Si atoms in the molecules*

Sometimes, this kind of activator contains also oxygen atom, such as nitro-compounds, $SOCl_2$, N,N-dimethyl-formamide, nitrous acid chloride, triphenyl phosphine, etc, but they do not used widely now.

Table 1

The Catalyst Systems Used in Ring-Opening Polymerization of Cyclopentene

Transition metal compound	organometallic compound	activator	solvent	T °C	conversion %	transition %
WCl_6	$AlEt_3$	O_2, air, H_2O_2, H_2O	mass	—	—	—
	$Al(iBu)_3$	Na_2O_2, BaO, $(C_6H_5COO)_3$				
	$EtAlCl_2$	$[(CH_3)_3CO]_2$, C_2H_5OH	benzene	—	—	—
	Et_2AlCl	n-C_4H_9OH, XCH_2CH_2OH				
		Cl_3CCHOH, (o,p,m)ClC_6H_4OH				
		$ClCH_2-CH-CH_2$, CH_3COOH \ / O	toluene	—	—	—
WCl_6	Bu_2SnH_2	cyclopentene peroxide	toluene	−5	—	
	Et_2SnH_2	,,	,,	−5	—	93.8
	Ph_3SnH	,,	,,	—	—	—
WCl_6	$EtAlCl_2$	vinyl acetate	hexWne	0	—	86.0
WCl_6	Et_3Al	$BF_3 \cdot Et_2O$	toluene	−30	63.0	15.6
	Et_2AlCl	$ClCH_2CH_2OH$, $(ClCH_2CH_2)_2CH_2$	toluene	0−15	82.6	91.7
	$Al(iBu)_3$	$CH_2=CHCl$	toluene	−5	78.0	90.2
WCl_6	Et_2AlCl	$ClCH_2CH_2OH$	cyclohexane, toluene	−18	81.0	84.2
	Et_2AlCl	$ClCH_2CH_2OH$, I_2	toluene	10−30	63.2	—
WCl_6	Et_2AlCl	$ClCH_2CH_2OH$	toluene	−10−+10	73.0	—
	$Al(iBu)_3$	$(iPrO)_3Al$	toluene	−30	64.0	80.0
	$EtAlCl_2$	O_2	PhCl	−10−0	80.0	—
	$Al(iBu)_3$	$SOCl_2$	toluene	−30−−20	72.0	—
	AlR_3	RCHO	toluene	0	33.0	83.8
	$Al(iBu)_3$	RCOOH, ArCOOH, $C_{11}H_{23}COOH$	toluene	0	63.5	78.8
	$Al(iBu)_3$	compounds containing −OH −O−O−, −CO−	toluene	0	—	83.4
WCl_6	$Al(iBu)_3$	$R-C(=O)-Cl$	toluene	0	—	83.5
	$Al(iBu)_3$	alkyl phosphate	toluene	0	—	82.5

	$Al(iBu)_3$	$(C_6H_5)_3P$	toluene	0	40.2	82.2
	$Al(iBu)_3$	$(CH_3)_2SO$	toluene	0	77.3	84.4
	$AlEt_3$,					
	$Al(iBu)_3$	$(EtO)_4Si$	toluene	0	—	85.0
	Et_2AlCl	amide	benzene	20	—	77.9
	Et_2AlCl		benzene	−20	20.6	69.0
	$Al(iBu)_3$	chloro-aldehyde	toluene	0	72.2	89.4
	$Et.AlCl_2$	quinone	toluene	0	65.0	—
	$Al(iBu)_3$	hydroquinone	toluene	0	51.0	91.0
	$Al(iBu)_3$	nitro-quinone, halogeno-quinone	toluene	−5	86.0	86.0
	$EtAlCl_2$	$NC-CH_2CH_2-OH$	benzene	—	63.0	91.0
	$EtAlCl_2$	pentachloro-phenol	benzene	—		83.0
	$EtAlCl_2$	2,6-dichloro-phenol	benzene	0	62.4	—
	$Al(Et)_3$	$N(Et)_3$	—	−40 − −60	58.0	9.0
	$EtAlCl_2$		—	—	49.0	100.0
	$EtAlCl_2$	$C_{17}H_{35}COOMe$	hexane	0	90.0	45.0
	$EtAlCl_2$	RCOOH	hexane	0	80.0	37.0
	$Et_2Al_2Cl_3$	C_2H_5OH	benzene	0	43.0	—
	Et_2AlCl_2	CO_2	toluene	−30	73.0	—
$MoCl_5$	$Et_2Al(OEt)$	$BF_3 \cdot Et_2O$	toluene	70	67.0	80.6
$MoCl_5$	$Al(iBu)_3$, $Et_3Al_2Cl_3$	$C_6H_5SO_2Cl$	toluene or PhCl	−25	67−77	93.0
$MoCl_5$	Et_2AlCl	$ClCH_2CH_2OH$	toluene		65.5	79.3
W or Mo carbene compound	$EtAlCl_2$	halogeno-acid, Cl_3CCOOH	hexane	20	70.5	28.0
WCl_5	Et_2AlCl	$(C_6H_5COO)_2$	mass	—	—	—
$MoCl_5$	$AlEt_3$	$(CH_3)_2CO$	mass	—	—	—
$ReCl_5$	$Al(iBu)_3$		PhCl	—	—	—
	$EtAlCl_2$	H_2O, C_2H_5OH, 	PhCl	—	—	—
$TaCl_5$	$Al(iBu)_3$	$CH_2=CHCl$	toluene	—	—	—

Of course, kinds of activators appeared in the literatures are for more than these mentioned above and investigations of choosing activators have being still carried out. However, we consider now that the second kind of activators is used in practice more widely and has satisfactory activate effect for catalyst systems.

3. Effect of activator in the catalyst system for ring-opening polymerization

Effect of activator on the polymerization system is rather complicated. We try to describe these effects from four parts:

1). *Effect of kinds and amounts of activators on the polymerization conversion and velocity*

For the certain catalyst system, there exists a relation between amount of the activator (A) and final conversion. In general, final conversion raised with the increase of the activator amount, but further case is rather complicated when the amount of activator reachs a definitive value and increases continuously, final conversion does not change in some catalyst systems. However, in most cases, the final conversion will decrease in different extent. Fig. 1 shows these characteristics.

From fig. 1, it can be seen that there exists an optimum ratio of A/W, there the conversion is maximum. The optimum ration relates with kinds of activator and the catalyst systems.

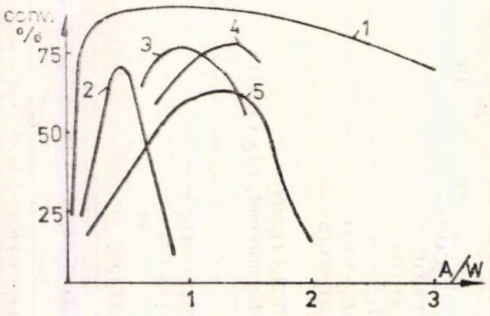


Fig. 1— Effect of activators on the conversion of polymerization.
1) 1,4-dichloro-3,5-dinitro-benzene; 2) cyclopentene-2-hydrogen peroxide; 3) epichlorohydrin; 4) 2-chloroethanol; 5) t-butyl chlorous.

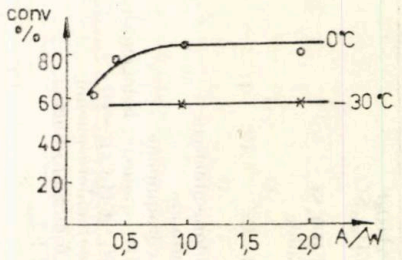


Fig. 2—Effect of the amount of tetrachlorophenol on final conversion[3] catalyst: $WCl_6-Et_3Al_2Cl_3$; WCl_6: $5 \cdot 10^{-6}$ mol/g monomer; Al/W = 1.4; 3 hrs; W—A—Al.

A particular phenomenon was found by chinese researchers Chen Wenqi et al [3]. They studied the effect of 2,3,4,6-tetrachloro-phenol at varied amounts on the final conversion of monomer with the catalyst system WCl_6-$Et_3Al_2Cl_3$. Their experimental result is shown in the Fig. 2.

It can be seen that the effect of the amount of activator on the final conversion is minor, especially at —30°C

The amount of activator effects not only on the final conversion, but also on the polymerization velocity. Fig. 3 shows this relationship [11].

In Fig. 3 curve 1 shows polymerization in the absence of activator; curves 2, 3 and 4 show polymerization in the presence of different amount

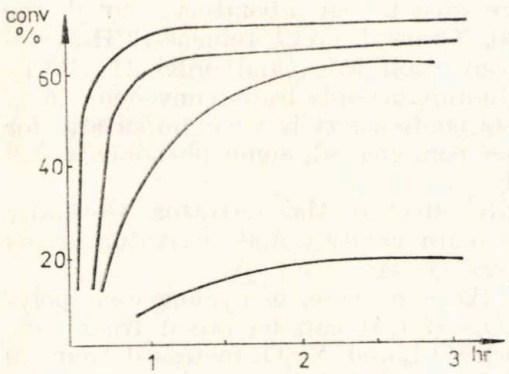


Fig. 3—Effect of polymerization on the conversion at various activator amount [11].
1) WCl iBu_3Al : 10^{-3} mol/100 g monomer 2) WCl_5 $(OCH_2CH_2)/Et_2AlCl$: 4.10^{-4} mol/100 g monomer; 3) WCl_4 (OCH_2CH_2) / Et_2AlCl : 4.10^{-4} mol/100 g monomer; 4) $WCl_4(OCH_2CH_2Cl)_2/Et_2AlCl$: 4.10^{-4} mol/100 g monomer

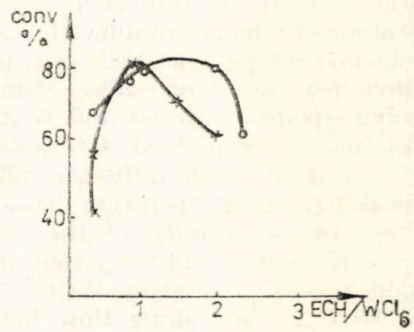


Fig. 4—Effect of activator amount on the conversion [12]. 1) WCl_6—ECH—iBu_3Al; WCl : 4.10^{-4} mol/l; Al/W = 2.5; 2) WCl_6 —ECH—Et_2AlCl_2, WCl_6 : $1.2.10^{-3}$ mol/l; Al/W = 1.3 cyclopentene : 3.43 mol/l : 0°C.

of activators. It can be seen from these curves that both the conversion and the polymerization velocity raise with the increase of activator amount.

M. Dimonie et al [10] studied the effect of A/W ratio on the conversion and polymerization velocity. The experimental results are shown in fig. 4.

We can see there is an optimum Al/W value, where the conversion is maximum.

2). *Effect of the order of adding catalyst on activity*

In the second section, we mentioned three methods for the preparation of the tribasic homogeneous catalyst and pointed out that organoaluminium compounds must be added last of all into the polymerization systems, no matter which method is used. Here, we discuss the adding order and aging between main catalyst, activator and monomer.

Some researchers considered that only these catalyst systems where the reaction between the main catalyst and the activator had taken place possessed catalyst activity. P. Gunther et al [13] proposed following equations for the catalyst system where chloroethanol or epichlorohydrin (ECH) was used as activaor:

$$WCl_6 + HOCH_2CH_2Cl \rightarrow ClCH_2CH_2O—WCl_5 + HCl$$

$$ClCH_2CH_2O-WCl_5 + HOCH_2CH_2Cl \rightarrow (ClCH_2CH_2O)_2WCl_4 + HCl$$

$$WCl_6 + 2\ ClCH_2-CH-CH_2 \rightarrow Cl_4W[OCH(CH_2Cl)_2]_2$$

O

A considerably different conversion was obtained when two orders of adding catalyst components were used in our laboratory, though the other conditions were not changed, Order I (WCl_6-toluene-ECH-cyclopentene-organo-aluminium) leads conversion 75%, and order II (WCl_6-toluene-cyclopentene-ECH-organo-aluminium) only leads conversion 36%. Obviously, order of adding catalysts components is very important for polymerization process and is rather complicated, some phenomena still can not be explained satisfactorily.

„Aging" can influence activate effect of the activator. Generally speaking, aging operation between main catalyst and activator favors the raise of activity of the catalyst system.

K. Nutzel [14] reported that the conversion of cyclopentene polymerization by catalyst $WCl_6-Na_2O_2-iBu_3Al$ can be raised from 45% to 80.5%, when aging time between WCl_6 and Na_2O_2 increased from 20 mins. to 24 hrs and other conditions remain constant.

During we studied polymerization of cyclopentene by catalyst system $WCl_6-C_2H_5OCH_2CH_2OH-iBu_3Al$, it was found that conversion raised from 30% to about 60% under the same conditions but the aging time which varied from 5 mins. to 30 mins.

3). *Effect of the activator amount on the molecular weight of the polymer*

The activator effects not only on the catalyst activity, but also the properties of the polymer.

E. A. Ofstead [15] reported the effect of varied amount of pentachlorophenol on the molecular weight of polymer obtained by catalyst system WCl_6 — EtOH-pentachlorophenol — $EtAlCl_2$. The experimental result is shown in the Table 2.

Table 2

Effect of Activator Amount on Molecular Weight of the Polym r

Activator amount — Pentachlorophenol/WCl_6 (mol)	0	0.25	0.50	1.0	2.0
Intrinsic viscosity of polymer (dl/l)	1.0	2.4	3.6	4.8	5.1

Note: polymn. temp. 23°C; polymn. time 30 min.

A considerable increase of the monomer weight of the polymer with the activator amount was also observed by Chinese researcher Chen Wenqi et al [3], when they studied ring-opening polymerization of cyclopentene by the catalyst system WCl_6-2,3,4,6-tetrachloro-phenol-$Et_3Al_2Cl_3$. They also reported that such molecular weight increase was more apparent at 0°C polymerization that 30°C.

M. Dimonie et al [10] studied ring-opening polymerization of cyclopentene by the catalyst system $WCl_6-ECH-Et_2AlCl$, they observed that the changed trend of the molecular weight of the polymer with the activator amount is similar to that of the conversion and polymerization velocity with the activator amount. The maximum molecular weight was obtained at the optimum activator amount ECH/W = 2. where the conversion and polymerization velocity were maximum.

4). *Effect of the activator on the micro-structure of the polymer*

There are a few informations reported in literatures on the effect of activator on the microstructure, it is possible that other factors would be more important to the microstructure. In fact the microstructure of the polymer depends considerably on the main catalysts, in general, trans-polypentenamer can be prepared by the W-based catalyst system and cis-polypentenamer by the Mo-based catalyst system. More over trans-contents of the polymer, obtained by the trans-catalyst, can be regularized in a large range changing polymerization temperature or Al/W mol ratio etc. and the effect of the activator on the microstructure pales by comparison.

The activator plays an important role in the preparation of trans-polypentenamer. At present, the research on seeking activator have being continuously carried out. Especially research on the activator system involving two components is only at the beginning. With the developments of the activator improvement, the study on ring-opening polymerization of cyclopentene would be advanced.

REFERENCES

1. *H. S. Eleuterio*, U.S. Patent, 3, 074, 918, (1957).
2. *G. Natta*, Fr. Patent, 1, 394, 380, (1963).
3. *Chen Wenqi et al*, Qao Gaofenzi Tongyun, *4*, 226, (1980).
4. *G. Dall'asta et al*, Ital. Patent, 778, 370, (1965).
5. *G. Dall'asta, et al*, Ital. Patent, 784, 307, (1966).
6. *M. Dimonie, et al*, ,,Polypenetenemer Rubber", (1982).
7. *B. A. Batitskii*, U.S.S.R. Patent, 681, 069, (1979).
8. *T. T. Danieova, et al*, Vysokomol. Soedin. Ser. *B*, *22*, (4), 2436, (1980).
9. *B. D. Baditoky*, U.S. Patent, 3, 933, 777, (1976).
10. *M. Dimonie, Ret al*, unpublished works.
11. *G. Dall'asta*, Rub. Chem, Tech., *47*, 511, (1974).
12. *E. Ceauşescu et al*, ,,Ring-opening Polymerization of Cyclopentene, (1978).
13. *P. Gunther*, Angew. Makromol. Chem., *14*, 87, (1976).
14. *K. Nutzel, et al*, U.S. Patent, 3, 634, 376, (1972).
15. *E. A. Ofstead*, U.S. Patent, 4, 137, 390, (1979).

Mecanismul polimerizării cu deschidere de ciclu al cicloolefinelor

S-au examinat efectele activatorilor în sistemele catalitice folosite în polimerizarea cu deschidere de ciclu a cicloolefinelor. Activatorii indicaţi în literatură au fost clasificaţi.

BOOKS

I. Teoreanu, N. Ciocea, A. Bărbulescu, N. Ciontea, TEHNOLOGIA PRODUSELOR CERAMICE ȘI REFRACTARE /The Technolgy of Ceramic and Refractory Products, 2 vol., Editura Tehnică, București, 1985, 87 lei.

This book presents the technics and processes for obtaining ceramic and refractory products, as well as their properties determined by their structural, technological and exploitation features.
Contents
First volume ,,The Technology of Ceramic Products'' :Solid body structural elements ;Raw materials for ceramic and refractory products ; Ceramic processes and technological operations ; Properties of ceramic and refractory materials ; Traditional ceramic materials and products ; Modern ceramic materials and products.
Second volume ,,The Technology of Refractory Products'' : Traditional refractory materials and products ; Modern refractory materials and products ; High temperature unfashioned products ; Thermo-insulating materials and products ; Fibrons composite products ; Abrasives.

P. Baltă, D. Radu, ENERGETICA ELABORĂRII STICLEI / Energetics of Glass Manufacture, Editura Tehnică, București, 1985, 295 p.

The handbook approaches the possibilities of cutting the energy consumptions during glass melting. The authors take into account the methods of appreciating thermal furnaces performance and the way of improving it. They analyse various types of glass melting electrical and nonconventional furnaces, as well as the contribution of mathematical and physical simulation and computers to improving the furnaces performance and cutting the energy consumptions.

V. Drăgutan, Al. T. Balaban, M. Dimonie, OLEFIN METATHESIS AND RING-OPENING POLYMERIZATION OF CYCLO-OLEFINS, Editura Academiei București — John Wiley and Sons 1985, 544 p.

The book describes the main types of metathesis and ring-opening polimerization reactions. This is followed by a description of the classes of the heterogeneous and homogeneous catalytic systems used.The reactions of the most important representatives in the class of acyclic olefins, cyclo-olefins and acetylenes are examined. The essential aspects of thermodynamics, kinetics and reaction mechanism are discussed. A separate chapter correlates the stereochemistry of the process and the known data on the reaction mechanism. The final part of the book is devoted to the application of metathesis to olefin synthesis and petrochemistry in view of obtaining compounds with carbocyclic structure, catenanes, knots and rotaxanes, natural compounds and to elastomers and plastics. A comprehensive table gives all the known reactions in the field.

H. Sanielevici, Fl. Urseanu, ANALIZE DE INTERMEDIARI AROMATICI ȘI DE COLORANȚI ORGANICI /Analyses of Aromatic Intermediates and of Organic Dyes, Editura Tehnică, București, 1985, 262 p.

In this book are described the analyses of aromatic intermediates and of organic dyes.

The first chapter presents the preparations of the most usual indicatory papers of pH and of some titration solutions.

The second chapter includes the analyses of the aromatic intermediates ; sulphonic acids without the amino groups in molecule, naphtolsuplphonic acids, anthraquinonsulphonic acids, halogenoderivatives, nitrosoderivatives, nitroderivatives, aminoderivatives, hydroxyderivatives etc.

The third chapter describes the analyses of organic dyes : the estimation of the dyes by quantitative determination of their concentration (for azoic dyes, anthraquinone dyes and sulphur dyes), colorimetric and photocolorimetric methods for determination of concentrations, experimental dying, identification of dyes, structures determination of dyes.

Chapter fourth contains the chromatographic methods for the decelation of some aromatic intermediates (amino and hydroxyderivatives) and dyes, specific eluents for the different dye-classes etc.

TEZE DE DOCTORAT SUSȚINUTE ÎN 1985—1986

Ion Ioneci — Contribuții la dozarea compușilor organomercurici din efluenți industriali și ape de suprafață. (10.V.1985) Conducător științific prof. dr. docent Constantin Luca

Dan Constantin Virtosu — Senzori electrochimici pentru controlul poluării apelor prin metode electrochimice. (10.V.1985) Conducător științific prof. dr. docent Constantin Luca

Elisabeta Ileana Mangiurea — Coroziunea fisurantă sub sarcină a aliajelor pe bază de cupru (5.VI.1985) Conducător științific prof. dr. ing. Constantin Firoiu

Alexandru Eligiu Woinaroschy—Simularea sistemelor industriale. (26.VI.1985) Conducător științific prof. dr. ing. Raul Mihail

Liliana Ioana Ilie — Combinații complexe polinucleare ale nichelului. (29.VI.1985) Conducător științific prof. dr. docent Maria Brezeanu

Otilia Costișor — Combinații complexe polinucleare ale elementelor 3d. (29.VI.1985) Conducător științific prof. dr. docent Maria Brezeanu

Aurel Turcu — Reacționabilitatea 1,3,7,9-tetranitrofenotiazin-5-oxidului cu baze organice, structura și stabilitatea compușilor obținuți (5.VII.1985) Conducător științific prof. dr. docent George Vasiliu

Paul Vasilescu — Hidrodinamica și transferul de masă în filme lichide. (28.X.1985) Conducător științific acad. prof. Emilian Bratu

Emil Stepan — Săruri dicuaternare de piridiniu cu acțiune biologică potențială. (2.XI.1985) Conducător științific prof. dr. docent Alexandru Balaban

Floarea Manea — Schimbări de ioni naturali din zăcămintele petrolifere și schimbul ionic al acestora cu apele de injecție. (9.XI.1985) Conducător științific prof. dr. docent Grigore Popa

Emil Pătrașcu — Oxid de magneziu din dolomite indigene. (15.IX.1985) Conducător științific prof. dr. ing. Eugen Pincovshi

Tănase Dobre — Transfer de masă gaz-lichid în utilaje de înaltă eficacitate. (19.XI.1985) Conducător științific prof. dr. ing. Octavian Floarea

Pătru Mitrea — Studii și cercetări privind posibilitatea utilizării procedeului de schimb ionic în epurarea apelor provenite de la prelucrarea suprafețelor metalice. (23.XII.1985) Conducător științific prof. dr. ing. Ionel Constantinescu

Valentina Lăzărescu — Contribuții la studiul proprietăților electrochimice și de suprafață ale unor aliaje ale metalelor tranziționale folosite în industrie. (23.XII.1985) Conducător științific prof. dr. docent Octavian Radovici

Teodor Ognean — Modelarea și simularea reactoarelor biochimice. (6.III.1986) Conducător științific prof. dr. ing. Octavian Floarea

Nigar Aliaziz — Cercetări privind dinamica elementelor nutritive în solurile calcaroase. (19.III.1986) Conducător științific prof. dr. docent David Davidescu

Mihail M. Ionescu — Polimerizarea prin cuplare oxidativă. (16.IV.1986) Conducător științific prof. dr. ing. Mihai Dimonie

Maria Mracec — Studiul reactivității liganzilor cu elemente din grupa a V-a principală prin metode ale orbitalelor moleculare. (21.IV.1986) Conducător științific prof. dr. Zeno Simon.

Cornel Hagiopol — Polimerizarea și copolimerizarea monomerilor vinilici în emulsie însămințată (23.IV.1986) Conducător științific prof. dr. ing. Mihai Dimonie

Cristian Valeriu Opreseu — Polimerizarea și copolimerizarea cicloolefinelor cu ciclu larg. (17.V.1986) Conducător științific prof. dr. ing. Mihai Dimonie

Xenos Dionisios — Sinteza unor dezemulsionanți pentru petrol pe bază de condensate cu formaldehidă. (20.V.1986) Conducător științific prof. dr. ing. Victor Părăușanu

Mihaela Drăgănoiu — Activitatea termodinamică și funcții termodinamice de exces în sisteme saline multicomponente. (23.V.1986) Conducător științific prof. dr. docent Solomon Sternberg

RECOMANDĂRI PRIVIND CONȚINUTUL ȘI REDACTAREA MANUSCRISELOR

În vederea menținerii unui conținut corespunzător și pentru uniformizarea prezentării articolelor, la înaintarea acestora pentru publicare autorii sînt rugați să țină seama de următoarele recomandări :

1. Lucrările să fie originale și să aibă caracterul unor comunicări științifice. Se acceptă numai lucrări care nu au mai fost publicate. Nu se vor face demonstrații dezvoltate, ci se vor prezenta rezultatele și informațiile necesare în vederea aplicării acestora.

2. Se vor publica și lucrări din domeniile matematicii, fizicii și chimiei, cu deosebire dacă ele prezintă un interes deosebit pentru activitățile inginerești.

3. Manuscrisul va fi dactilografiat pe coli format A4, la 2 rînduri, cu panglică neagră, pe o singură față a foii de hîrtie. Textul integral, inclusiv figurile, nu vor depăși 8—10 pagini.

4. Titlul, dactilografiat cu majuscule și subliniat, trebuie să fie cît mai scurt.

5. Sub titlu se scriu prenumele autorilor (inițiala ;pentru autoare se va scrie prenumele întreg) și numele. Gradul didactic, titlul științific și instituția (pentru persoanele din institutul nostru se menționează numai catedra ; cînd autorii lucrează la aceeași catedră sau instituție denumirea acesteia se scrie o singură dată) se scriu într-o notă de subsol pe prima pagină.

6. Articolul va fi precedat de un rezumat de 5—6 rînduri, în limba de redactare a lucrării, dactilografiat la $1^{1/2}$ rînduri.

7. Din punct de vedere redacțional, prezentarea conținutului propriu-zis se face conform STAS 8660—70, folosindu-se exprimarea impersonală (persoana a 3-a). Textul va fi dactilografiat cît mai estetic fără să abunde în cuvinte despărțite. La început de aliniat se lasă un spațiu de 7 semne.

8. Titlul subcapitolelor se scrie cu majuscule și nesubliniat.

9. Formulele se scriu, pe cît posibil, la mașină ; în rest, vor fi scrise de mînă, cu tuș negru, foarte citeț. Numerele pentru identificarea relațiilor matematice se scriu între paranteze rotunde, în partea dreaptă a paginii.

10. Tabelele vor avea titlu și vor fi numerotate în ordine.

11. Desenele se execută în tuș negru, pe hîrtie de calc, iar explicațiile se scriu cu șablonul. Legenda fiecărei figuri (dacă există) va fi prezentată într-un borderou de figuri, pe o foaie separată.

12. Bibliografia se scrie la sfîrșitul articolului, după capitolul de Concluzii, nu pe pagină separată, conform STAS 6158—70. Pentru prescurtarea titlurilor de publicații periodice se va consulta STAS 6074—74 și listele din revistele de referate. Citarea bibliografiei se face astfel : 1) pentru cărți : inițiala și numele autorilor, titlul, editura, orașul, anul ; 2) pentru periodice : inițiala și numele autorilor, titlul articolului, titlul periodicului, numărul, anul.

13. După bibliografie se mai prezintă un rezumat, dactilografiat la $1^{1/2}$ rînduri : într-o limbă străină (rusă, engleză, germană, franceză) — dacă lucrarea este redactată în limba română, respectiv în limba română — dacă lucrarea este redactată într-o limbă străină (rusă, engleză, germană, franceză). Rezumatul va fi precedat de titlul lucrării în limba de redactare a rezumatului.

14. La depunerea lucrării, autorii vor prezenta o declarație din care să reiasă că nu conține secrete de stat.

Lucrarea urmează să fie publicată după recomandarea acesteia de către 2 referenți desemnați de comitetul de redacție.

COMITETUL DE REDACȚIE

I. P. Informația c. — 2630

40. 480